

Reaktionen von Metallocen-Alkinkomplexen der Gruppe 4 mit Nitrilen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

„doctor rerum naturalium“ (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl. Chem. Lisanne Becker

geb. am 07.03.1988 in Wismar

aus Rostock

Rostock, den 21.11.2014

Gutachter

1. Gutachter: Prof. Dr. Uwe Rosenthal
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.
2. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Beckhaus
Institut für Chemie, Universität Oldenburg

Datum der Einreichung: 21.11.2014

Datum der Verteidigung: 27.01.2015

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Anleitung von
Prof. Dr. Uwe Rosenthal als Betreuer
von August 2012 bis November 2014
am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. an der Universität Rostock.

Großer Dank gilt Prof. Dr. Uwe Rosenthal für die Bereitstellung des interessanten und abwechslungsreichen Themas sowie die zahlreichen Diskussionen. Darüber hinaus bedanke ich mich für das Anregen verschiedener Denkanstöße und das Einräumen von Freiräumen um diese zu bearbeiten.

Der Themengruppe „Katalyse früher Übergangsmetalle“ - Dr. Perdita Arndt (Themenleiterin), Dr. Vladimir V. Burlakov, Dr. Katharina Kaleta, Dr. Martin Hähnel, Kai Altenburger und Kathleen Schubert - danke ich für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und zahlreiche fruchtbare (und auch fruchtbare, aber dafür sehr lustige) Diskussionen. Besonders hervorheben möchte ich Gabriele Tomaschun von der Universität Oldenburg, die sich während eines zweimonatigen Praktikums vor allem mit den Umsetzungen mit Cyanopyridinen beschäftigt hat.

Prof. Dr. Heinrich Lang, Frank Strehler und Marcus Korb von der Technischen Universität Chemnitz danke ich für die Bereitstellung der ferrocenylsubstituierten Nitrile und die Anfertigung sowie Auswertung der elektrochemischen Messungen.

Großer Dank gilt Dr. Anke Spannenberg für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen und ihre stete Hilfsbereitschaft bei der Korrektur von Publikationen. Insbesondere möchte ich mich für ihre Mühen mit der „unendlichen Geschichte“ bedanken, bei der mir bewusst wurde, wie wichtig die berühmten „inneren Werte“ wirklich sind.

Für die quantenchemischen Rechnungen danke ich PD Dr. Haijun Jiao.

Allen weiteren (ehemaligen) Mitgliedern des Forschungsbereiches - Fabian Fischer, Marc Gongoll, Benjamin Andres, Katharina Volpert, Phillip Jungk, Laura Y. Dura, Dr. Indre Thiel, Dr. Johannes Thomas, Dr. Monty Keßler, Dr. Sven Hansen, Dr. Normen Peulecke, Dr. Torsten Beweries, Dr. Bernd H. Müller, Dr. Marko Hapke, sowie Ute von Zweydorff - möchte ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und zahlreiche anregende Gespräche danken.

Für die Anfertigung der NMR- und MS-Spektren sowie der Elementaranalysen danke ich dem Servicebereich Analytik des Instituts. Insbesondere bei PD Dr. Wolfgang Baumann möchte ich mich für die NMR-Sondermessungen und deren Auswertung bedanken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung meiner Promotion.

Abschließend gilt mein besonderer Dank meinen Eltern, meinem Bruder sowie meinem Freund Marcus, weil sie immer für mich da sind und mich bei allem unterstützen.

Ohne Spekulation gibt es keine neue Beobachtung.

Charles Darwin

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Untersuchungen dieser Arbeit	5
2.1 Kenntnisstand	5
2.2 Reaktionen mit den Alkylnitrilen PhCH₂-C≡N und CH₃-C≡N	8
2.3 Reaktionen mit Fc-C≡C-C≡N	13
2.4 Reaktionen von Arylnitrilen mit ...	18
2.4.1 ... <i>rac</i> -(ebthi)Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (2a)	18
2.4.2 ... <i>rac</i> -(ebthi)Zr(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (2b)	22
2.4.3 ... Cp* ₂ Ti(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (3a)	25
2.4.4 ... Cp* ₂ Zr(η ² -Me ₃ SiC ₂ SiMe ₃) (3b)	31
2.5 Reaktionen der arylsubstituierten 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene	36
2.5.1 Reaktionen mit HCl	36
2.5.2 Reaktionen mit CO ₂	36
2.5.3 Reaktionen mit H ₂	37
2.5.4 Reaktion mit Fc-C≡C-C≡N	38
2.5.5 Reaktionen mit CH ₃ -C≡N	40
2.5.6 Quantenmechanische Berechnungen	40
2.6 Reaktionen mit Cyanopyridinen	42
2.7 Reaktionen mit Dicyanoverbindungen	46
2.7.1 Umsetzungen mit Dicyanobenzolen	47
2.7.2 Umsetzungen mit Alkyldinitrilen	51
2.8 Ausblick	54
3 Zusammenfassung	57
4 Experimenteller Teil	63
4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften	63
4.2 Analytische Methoden	63
4.2.1 Elementaranalyse	63

4.2.2 IR-Spektroskopie	64
4.2.3 Massenspektrometrie	64
4.2.4 NMR-Spektroskopie	64
4.2.5 Röntgenkristallstrukturanalysen	64
4.2.6 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte.....	65
4.3 Synthesen und Reaktionen	65
4.3.1 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{PhCH}_2\text{-CN})$ (7).....	65
4.3.2 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}(\text{H})\text{-C}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{-N}(\text{H})\text{-}]$ (8) und $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{HPh})]_2$ (9)	66
4.3.3 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}(\text{H})\text{-C}(=\text{CHPh})\text{-C}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{N}(\text{H})\text{-}][\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{HPh})]$ (10)	67
4.3.4 NMR-Untersuchung der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (3b) mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$	68
4.3.5 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(-\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})=\text{C}(\text{Fc})\text{-C}(\text{C}\equiv\text{C-Fc})=\text{N-})$ (11).....	68
4.3.6 $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(-\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})=\text{C}(\text{Fc})\text{-C}(\text{C}\equiv\text{C-Fc})=\text{N-})]_2$ (12)	69
4.3.7 <i>rac</i> -(ebthi)Ti $[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{N-}]$ (13)	70
4.3.8 <i>rac</i> -(ebthi)Ti $[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{N-}]$ Ti(<i>rac</i> -ebthi) (14)	71
4.3.9 NMR-Untersuchungen zur Umwandlung von <i>rac</i> -(ebthi)Ti $[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{N-}]$ (13).....	72
4.3.10 [<i>rac</i> -(ebthi)Zr]-Komplex (15)	73
4.3.11 2,4,6-trisubstituierte Triazine (16a - c)	74
4.3.12 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{R})=\text{N-}]$ (17a - d) (R = Aryl)	74
4.3.13 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}(\text{H})\text{-C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{Fc})\text{-N}(\text{H})\text{-}]$ (18).....	77
4.3.14 NMR-Untersuchungen zur Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}(\text{H})\text{-C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{Fc})\text{-N}(\text{H})\text{-}]$ (18)	77
4.3.15 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{R-CN})$ (19a - d) (R = Aryl).....	78
4.3.16 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{R})=\text{N-}]$ (20a - d) (R = Aryl).....	81
4.3.17 NMR-Untersuchung der Reaktion von 19a zu 20a	83
4.3.18 Umsetzungen von $\text{Cp}^*_2\text{M}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{N-}]$ (17a und 20a) mit HCl	83
4.3.19 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(=\text{O})\text{-O-}]$ (22)	84
4.3.20 Umsetzungen von $\text{Cp}^*_2\text{M}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{N-}]$ (17a und 20a) mit H ₂	84
4.3.21 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}=\text{C}(\text{Fc})\text{-C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})\text{-}]$ (25)	86
4.3.22 Umsetzungen von $\text{Cp}^*_2\text{M}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})\text{-C}(\text{Ph})=\text{N-}]$ (17a und 20a) mit CH ₃ -C≡N... 87	
4.3.23 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{R})=\text{N-}]$ (26a - b) (R = Pyridyl).....	88
4.3.24 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{R-CN})$ (27a - b) (R = Pyridyl)	89
4.3.25 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{-C}(\text{R})=\text{N-}]$ (28a - b) (R = Pyridyl)	90

4.3.26 Trinuklearer [Cp* ₂ Ti]-Komplex (29)	92
4.3.27 Tetranuklearer [Cp* ₂ Ti]-Komplex (30)	93
4.3.28 Trinuklearer 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplex (31)	94
4.3.29 Katalytische Ringöffnungspolymerisation von ε-Caprolacton	94
5 Literaturverzeichnis	96
6 Anhang	102

Verwendete Abkürzungen

ATR	attenuated total reflection
Äq.	Äquivalent
ber.	berechnet
bipy	bipyridyl
CI	chemische Ionisation
Cp	η^5 -Cyclopentadienyl
Cp*	η^5 -Pentamethylcyclopentadienyl
Cp ^c	η^5 -Cyclopentadienyl – substituiert
d	Dublett / deuterio / Tag(e)
EA	Elementaranalyse
ebthi	1,2-Ethylen-1,1'-bis(η^5 -tetrahydroindenyl)
EI	elektronische Ionisation
Et	Ethyl
Fc	Ferrocenyl [$-(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$]
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
L	Ligand
M	Metall / Molmasse
m	Multiplett
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungs-Verhältnis
M ⁺	Molekülpeak
Me	Methyl
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	kernmagnetische Resonanz
<i>o</i>	ortho
<i>p</i>	para

Ph	Phenyl
py	Pyridin / Pyridyl
R	organischer Rest
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
S	Substrat
Schmp.	Schmelzpunkt
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
THF	Tetrahydrofuran
Tol	Tolyl
Zers.	Zersetzung

1 Einleitung und Problemstellung

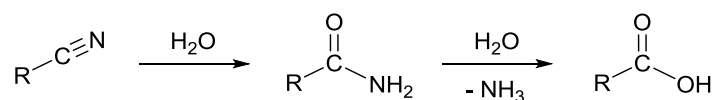
Nitrile sind chemische Verbindungen mit der allgemeinen Formel $R-C\equiv N$. Sie werden meist als Pseudoalkine angesehen, weisen aber trotz vieler Gemeinsamkeiten mit den Alkinen ($R-C\equiv C-R$) auch deutliche Unterschiede auf. Dies zeigt sich besonders deutlich beim Vergleich des elektrostatischen Potentials entlang der Dreifachbindung (Abbildung 1), dem prägenden Merkmal beider Stoffklassen. Während bei den Alkinen die höchste Elektronendichte zwischen den Kohlenstoffatomen lokalisiert ist, befindet sich diese bei den Nitrilen, aufgrund des freien Elektronenpaares, direkt am Stickstoffatom. Die Reaktivität wird hierdurch besonders beeinflusst.¹



Abbildung 1. Elektrostatisches Potential von Alkinen (links) und Nitrilen (rechts).

Die Reaktionen von Nitrilen zählen aufgrund ihrer Vielseitigkeit, sowohl in der chemischen Industrie als auch in der Forschung, zu den bedeutendsten Umsetzungen.² Problematisch ist allerdings, dass viele dieser Prozesse mit einem hohen Energieaufwand verbunden sind und/oder drastische Reaktionsbedingungen erfordern. Daraus resultieren hohe Kosten und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte. Um diese Probleme zu umgehen und die Effektivität zu verbessern, werden Metallverbindungen als Katalysatoren eingesetzt. Durch die Koordinierung an das Metall erfolgt eine Aktivierung der Nitrile und somit eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie für die gewünschte Reaktion. Zudem kann durch die Wahl der Liganden am Metall, des Metalls selbst und des Substrats (L-M-S-Konzept) die Selektivität erhöht werden.

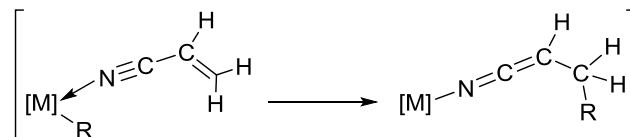
Dies lässt sich beispielhaft an der Hydratisierung von Nitrilen zu Amiden veranschaulichen. Wird die Reaktion ohne den Zusatz von Metallkomplexen durchgeführt, erfolgt direkt die Umsetzung zur Säure und das Amid ist lediglich eine Zwischenstufe (Schema 1).³



Schema 1. Hydratisierung von Nitrilen zu Amiden und Säuren.

Diese Folgereaktion kann durch den Zusatz von konzentrierter Säure oder Base unterbunden werden. Allerdings fallen bei dieser Methode große Mengen Abfall an (Atomökonomie).⁴ Die Verwendung von Metallverbindungen erweist sich hierbei als günstige Alternative, um die Bildung der Carbonsäure zu verhindern.⁴ Insbesondere die Hydratisierung von Acrylnitril zu dem entsprechenden Amid ist von besonderer Bedeutung, da vor allem das Polyacrylamid zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten besitzt.⁵

Nicht nur die Hydratisierung von Nitrilen, sondern auch deren Polymerisation ist eine wichtige Reaktion für die chemische Industrie. So wird beispielsweise seit den 1930ern Acrylnitril für die Copolymerisation mit Butadien zum Synthesekautschuk Perbunan[®] verwendet.⁶ Inzwischen gibt es zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten des Monomers als auch des Polymers unter anderem in Harzen, Thermoplasten, Elastomeren und vor allem in der Textilindustrie.⁵ Als Katalysatoren für die Polymerisation von Acrylnitril wurden unter anderem auch Metallocen-Komplexe der Gruppe 4 getestet; vor allem wegen ihrer Verwendung in der Alkenpolymerisation (Ziegler-Natta-Verfahren).⁷ Hierbei zeigen sowohl Verbindungen des Titans, als auch des Zirkoniums und Hafniums gute Aktivitäten.⁸ Als Zwischenstufen bei diesen Prozessen treten vermutlich Keteniminat-Komplexe auf, die durch Wasserstoff-Shift-Prozesse entstehen (Schema 2).



Schema 2. Mögliche Zwischenstufen bei der Polymerisation von Acrylnitril.

Nitrile werden allerdings nicht nur polymerisiert und hydratisiert, sondern vor allem in C–C- und C–N-Kupplungsreaktionen eingesetzt. Als Reaktionspartner wurden bereits zahlreiche Verbindungen untersucht, unter anderem Imine, Alkohole und Oxime. Die Reaktionen verlaufen ebenfalls metallvermittelt und beginnen mit der Koordinierung des Nitrils an einen Metallkomplex. Die anschließende Kupplung führt häufig zur Bildung unterschiedlicher Heterometallacyclen (Abbildung 2). Beispielsweise wurde erst kürzlich die Bildung von sechsgliedrigen Ringsystemen in der Reaktion von Nitrilen mit Anilinen⁹ oder Iminen¹⁰ beschrieben. Die Kupplungen mit Oximen¹¹ oder Imidazolen¹² führen zu fünfgliedrigen Cyclen.

Am ausführlichsten untersucht sind vermutlich die Kupplungsreaktionen von Nitrilen mit Alkinen zu Pyridin-Derivaten.¹³ Bereits Sir William Ramsay synthetisierte 1876 Pyridin aus HCN und Ethin.¹⁴ Seitdem wird diese Reaktion intensiv erforscht und weiterentwickelt. Als Katalysatoren eignen sich auch Metallocen-Komplexe der Gruppe 4, wobei im Falle des

Zirconocens die Bildung eines Heterometallacyclus (Abbildung 2, links) erfolgt.¹⁵ Erst kürzlich wurde zusätzlich die Synthese von Pyrimidinen aus Diinen und Nitrilen an $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Verbindungen untersucht.¹⁶

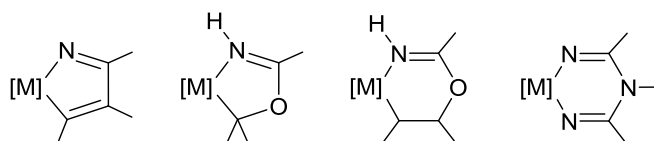


Abbildung 2. Beispiele für Heterometallacyclen als Produkte von Kupplungsreaktionen mit Nitrilen.

Die hier beschriebenen Beispiele sollen nur einen Überblick über die Bedeutung sowie Vielseitigkeit der Nitrile für die chemische Industrie und die Forschung geben. Eine intensive Untersuchung ihrer Reaktionen mit Metallverbindungen ist daher für die Weiter- und Neuentwicklung von katalytischen Prozessen in Hinsicht auf Energieeffizienz, Atomökonomie und Nachhaltigkeit notwendig.

In dieser Arbeit stehen die Reaktionen mit Metallocenen der Gruppe 4 im Vordergrund. Diese Verbindungen sind sehr reaktiv und ebenso wie die Nitrile sehr vielseitig.¹⁷ Sie können als Katalysatoren in Polymerisationsreaktionen und in stöchiometrischen Reaktionen eingesetzt werden. Bei ersteren ist vor allem die Verwendung beim Ziegler-Natta-Verfahren hervorzuheben.⁷

In den letzten Jahren stand in der Erforschung der Reaktionen von Gruppe 4 Metallocenen die Synthese kleiner gespannter „All-C“-Metallacyclen im Vordergrund (Abbildung 3). Derartige Ringsysteme gelten als Intermediate in Katalysezyklen und ihre Synthese sowie Isolierung führt meist zu einem besseren Verständnis der einzelnen Reaktionsschritte. Vor allem verschiedene drei- und fünfgliedrige Cyclen konnten isoliert und charakterisiert werden,¹⁸ während dies bei den viergliedrigen bisher nicht gelang.

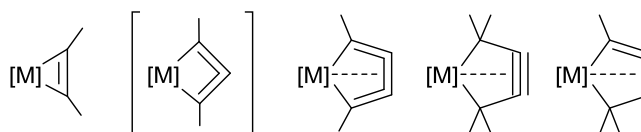


Abbildung 3. Drei-, vier- und fünfgliedrige „All-C“-Metallacyclen.

Besondere Bedeutung kommt den Metallacyclopropenen zu, die oft als Ausgangsstoffe eingesetzt werden.¹⁷ Ihre Darstellung erfolgt meist durch die Reduktion von Metallocendichloriden in Gegenwart eines Alkins. Durch dessen Eliminierung wird das freie Metallocen, welches in der Form nicht stabil ist, *in situ* generiert und steht für Reaktionen zur Verfügung. Besonders hervorzuheben sind die Titanocen- und Zirconocenkomplexe des

Bis(trimethylsilyl)acetylen ($\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$) (Abbildung 4).¹⁹ Sie sind leicht herzustellen und das Alkin kann bereits unter relativ milden Bedingungen abgespalten werden.

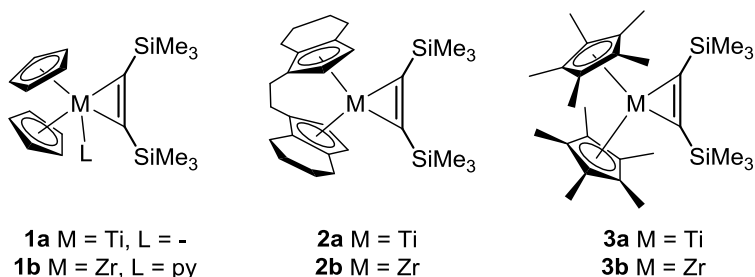


Abbildung 4. Die in dieser Arbeit verwendeten Metallocen-Alkinkomplexe.

Die Bildung der entsprechenden drei-, vier- und fünfgliedrigen Heterometallacyclen²⁰ ist ebenfalls von Interesse. Die Einführung von Heteroatomen in das Ringsystem führt zu einer Stabilisierung aufgrund der längeren Bindungen und der veränderten elektronischen Situation. Dies ermöglicht die Synthese von Verbindungen, deren „All-C“-Analoge bisher nicht isoliert werden konnten.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, durch die Reaktion der Metallocen-Alkinkomplexe **1 - 3** mit verschiedenen Nitrilen stickstoffhaltige Metallacyclen zu generieren. Hierbei soll insbesondere die Abhängigkeit der Umsetzungen von den Cp-Liganden (L), den Metallen (M) und den Substraten (S) untersucht werden. Zudem sind die Reaktivität der Produkte und ihre potentielle Eignung als Katalysatoren zu testen.

2 Untersuchungen dieser Arbeit

2.1 Kenntnisstand

Einige Reaktionen von Gruppe 4 Metallocenen mit verschiedenen Nitrilen sind bereits untersucht worden. Die Resultate reichten von einer „end-on“-Koordinierung an das Metall, über Deprotonierungen und Insertionen bis hin zu verschiedensten Kupplungsreaktionen.

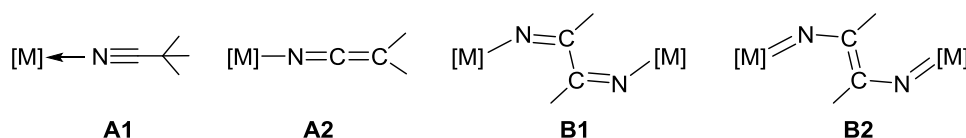


Abbildung 5. Mögliche Produkte von Nitrilreaktionen an Gruppe 4 Metallocenen.

Verbindungen des Typs **A1** (Abbildung 5) entstehen durch die „end-on“-Koordinierung eines Nitrils an ein Metall. Bisher konnten hauptsächlich kationische Komplexe von $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$, $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ und $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Zr}]$ mit $[\text{BPh}_4]$ oder $[\text{PF}_6]$ als Gegenion isoliert werden.²¹ Die Synthese derartiger Koordinationsverbindungen gelang für $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ auch ohne Gegenion, allerdings unterliegen diese bei Temperaturen über 0°C Folgereaktionen.²² Keteniminatliganden, wie in **A2**, bilden sich durch die Deprotonierung von Nitrilen. Bisher wurde dies im Falle von Gruppe 4 Metallocenen nur für einen $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Komplex in der Reaktion mit Diphenylacetonitril beobachtet.²³

Eine C–C-Kupplung von zwei Nitrilen kann zu Verbindungen des Typs **B1** oder **B2** führen. Die Anzahl der Elektronen, die während der Reaktion übertragen werden, ist hierbei entscheidend für die Bindungssituation.² Diiminbrücken (**B1**) bilden sich bei der Beteiligung von zwei Elektronen. Bekannt sind derartige Komplexe sowohl für $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ ²⁴ als auch für $[(\text{C}_5\text{EtMe}_4)_2\text{Zr}]$ ²⁵. Im Falle eines $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Komplexes konnte durch die Übertragung von vier Elektronen auch eine Endiimidobrücke (**B2**) generiert werden.²⁶

Die Bildung verschiedener Heterometallacyclen nach Reaktionen von Gruppe 4 Metallocenen mit Nitrilen ist ebenfalls möglich (Abbildung 6). Der zu Metallacyclopropenen analoge Nitril-Komplex konnte hierbei allerdings lediglich in der stabilisierten Form (**C**) für einen $[\text{Cp}_2\text{Zr}]$ -Komplex isoliert werden.²⁷ Von den möglichen viergliedrigen Cyclen ist bisher nur **D** von Gruppe 4 Metallocenen bekannt. Er entsteht durch die Reaktion von $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}=\text{C}=\text{CH}_2]$ mit Nitrilen.²⁸ Die Bildung der fünfgliedrigen Metallacyclen **E1** - **E3** wird im Gegensatz zu **C** und **D** für Gruppe 4 Metallocene häufiger beobachtet. Die Synthese von Komplexen des Typs **E1** erfolgt durch eine Alkin-Nitril-C–C-Kupplung. Eine umfangreiche Isolierung und Charakterisierung dieser Verbindungen fand allerdings nicht statt.

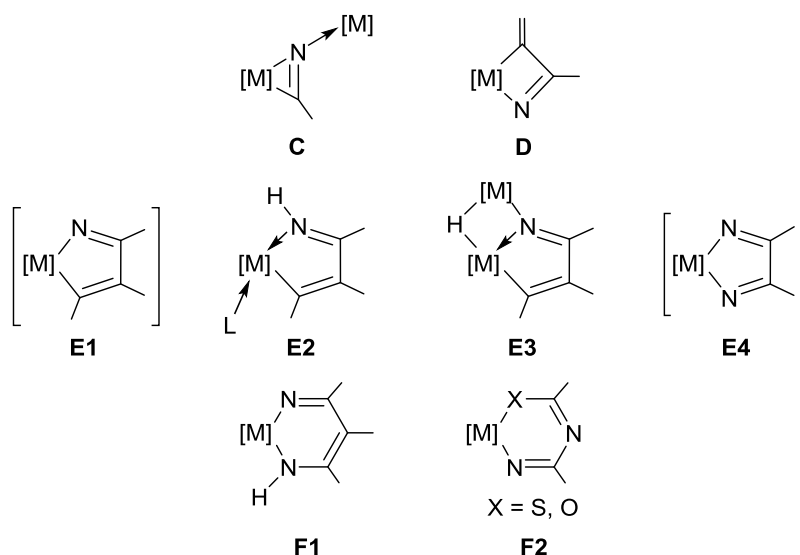
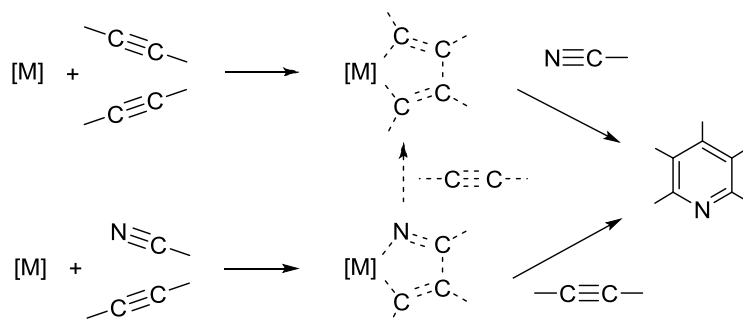


Abbildung 6. Heterometallacyclen als Produkte von Nitrilreaktionen an Gruppe 4 Metallocenen.

Da sie als Zwischenstufen bei der Synthese von Pyridin-Derivaten postuliert werden,¹⁵ erfolgt meist direkt die Umsetzung mit einem zweiten Alkin. Allerdings ist bisher nicht geklärt, ob diese zweite Kupplung tatsächlich an dem Heterometallacyclus abläuft oder ob zunächst ein Austausch des Nitrils durch das Alkin stattfindet (Schema 3).



Schema 3. Synthese von Pyridin-Derivaten aus Alkinen und Nitrilen.

Vergleichbare Fünfringe entstehen durch Insertionsreaktionen von Nitrilen in die M–C-Bindung von Zirconocen-Benzyn²⁹ oder Zirconocen-Cyclohexinkomplexen.³⁰ Diese werden entweder bereits durch das annellierte Ringsystem stabilisiert oder durch eine Protonierung des Stickstoffatoms im Ring bzw. eine Koordinierung an ein zweites Metall. Die Verbindungen des Typs **E2** (Abbildung 6) sind ebenfalls Produkte von Alkin-Nitril-C–C-Kupplungen an Gruppe 4 Metallocenen.^{23, 31} Hierbei bildet sich im ersten Schritt das 1-Metalla-2-aza-cyclopenta-2,4-dien **E1**. Im Anschluss wird ein zweites Nitril koordiniert (L) und das Stickstoffatom im Ringsystem protoniert. Der Ursprung dieses Wasserstoffatoms kann L (**E2**) oder eine zusätzliche Protonenquelle sein. Durch die Reaktionen von Nitrilen mit bimetallicchen Komplexen bilden sich Verbindungen des Typs **E3**. Diese enthalten entweder

ein Titan- und ein Bor- oder ein Zirkonium- und ein Aluminiumzentrum.³² Auf Verbindungen des Typs **E4**, die wie **E1** durch die Kupplung von zwei Nitrilen entstehen sollten, gibt es bisher für Gruppe 4 Metallocene lediglich Hinweise.³³

Die sechsgliedrigen Cyclen **F1** und **F2** bilden sich durch schrittweise Reaktionen von Gruppe 4 Metallocen-Komplexen mit zwei Nitrilen. Die Synthese von Verbindungen des Typs **F1** gelang mit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$,³⁴ während **F2** aus der Umsetzung der Intermediate $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}=\text{X}]$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) hervorgeht.³⁵

In den letzten Jahren wurden von Xi et al. die Kupplungsreaktionen von Diinen mit Nitrilen an Gruppe 4 Metallocenen intensiv untersucht.³⁶ In Abhängigkeit vom Metall (Ti oder Zr) und von der Art der Nitrile (insbesondere den Resten: $\text{R} = ^t\text{Bu}, ^i\text{Pr}, \text{Ph}, \dots$) bildeten sich unterschiedliche annellierte Heterometallacyclen.

Bereits während meiner Diplomarbeit habe ich mich mit den Reaktionen der Bis(trimethylsilyl)acetylen-Komplexe des Titanocens und Zirconocens mit $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ beschäftigt.³⁷ Hierbei zeigte sich, dass die Cp-Liganden, die Metalle und die Temperatur die Umsetzungen beeinflussen. Einige der dabei gebildeten Verbindungen waren bisher nicht als Produkte von Nitrilreaktionen an Gruppe 4 Metallocenen bekannt (Abbildung 7).

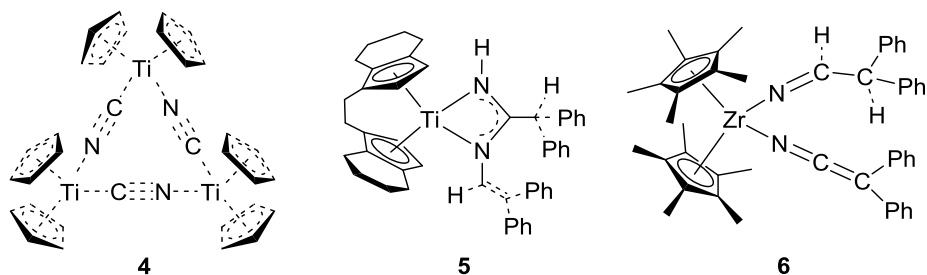


Abbildung 7. Ausgewählte Produkte der Reaktionen mit $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$.

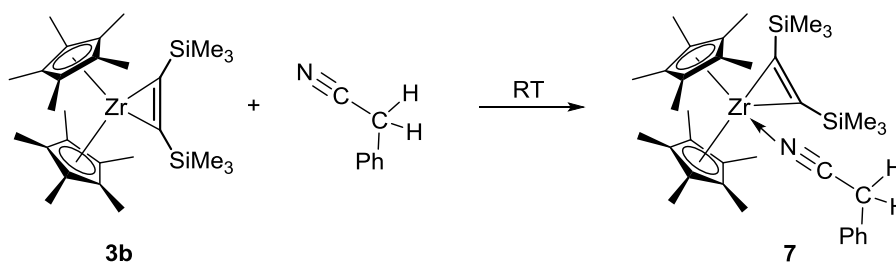
Die Reaktion von **1a** mit $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ führte zu zwei verschiedenen Produkten. Eine dimere Verbindung, die über die Stickstoffatome von zwei Keteniminatliganden verbrückt wird (**A2**, Abbildung 5), entstand durch eine Deprotonierung. Zusätzlich bildete sich durch eine C–C-Bindungsspaltung der bereits bekannte C–N-verbrückte Komplex **4**³⁸ (Abbildung 7). Aus der Umsetzung des Zirkoniumkomplexes (**1b**) mit $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ resultierte ein Gemisch, das nicht aufgetrennt werden konnte. Im Falle des *rac*-(ebthi)-Liganden konnte ebenfalls nur in der Reaktion der Titanverbindung (**2a**) mit $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ ein Produkt isoliert werden. Unabhängig von der eingestellten Stöchiometrie erfolgte eine Nitril-Nitril-C–N-Kupplung unter Bildung von **5** (Abbildung 7). Diese Reaktion wurde von Wasserstoff-Shift-Prozessen begleitet. Die Verwendung der Cp*-substituierten Verbindungen führte im Falle von **3a** zu einem Gemisch. Aus diesem konnte ein Komplex mit zwei Keteniminatliganden (**A2**, Abbildung 5) isoliert

werden. Für **3b** wurde bei Raumtemperatur zunächst eine „end-on“-Koordinierung des Nitrils (**A1**, Abbildung 5) beobachtet. Beim Erwärmen der Reaktionslösung bildete sich durch die Reaktion mit einem zweiten Nitril und einen Wasserstoff-Shift der Komplex **6** (Abbildung 7). Die hier aufgeführten Beispiele zeigen, wie vielseitig die Reaktionen von Nitrilen mit Gruppe 4 Metallocenen sein können. Eine systematische Einteilung unter Berücksichtigung des Einflusses der Cp-Liganden, des Metalls und der Substrate fehlt allerdings noch.

2.2 Reaktionen mit den Alkynitrilen $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ und $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$

Die Reaktionen der Komplexe **1 - 3** mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$ zeigten eine starke Abhängigkeit vom Cp-Liganden, vom Metall sowie vom Substrat. Hierbei scheint vor allem das Wasserstoffatom am α -Kohlenstoffatom des Nitrils einen großen Einfluss zu haben. Von besonderem Interesse ist nun der mögliche Effekt, den eine Erhöhung der Anzahl dieser Wasserstoffatome bewirken könnte. Um diesen zu untersuchen, wurden die Komplexe **1 - 3** mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$ und $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ umgesetzt.

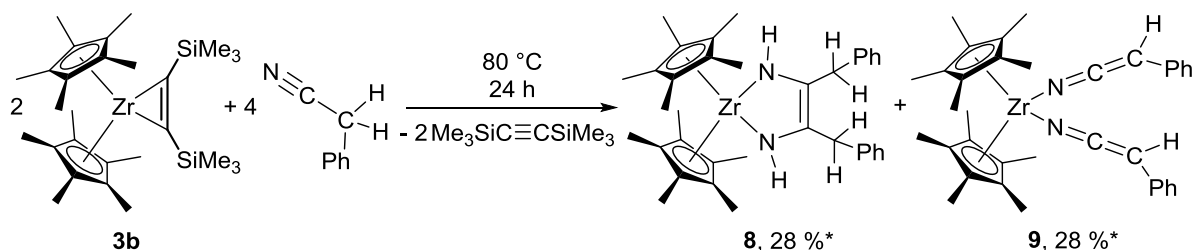
Im Falle von **1a** bildete sich in der Reaktion mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$ ein Gemisch, in dem lediglich der C–N-verbrückte Komplex **4** (s. Kap. 2.1) identifiziert werden konnte. Auch bei den Umsetzungen mit den Verbindungen **1b**, **2a**, **2b** und **3a** wurden komplexe Produktgemische erhalten. Lediglich bei der Verwendung von **3b** gelang die Isolierung definierter Komplexe. Bei Raumtemperatur bildete sich durch eine „end-on“-Koordinierung des Nitrils die Verbindung **7** (Schema 4).



Schema 4. Synthese von **7** aus **3b** und $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$.

Im Gegensatz zum analogen Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{Ph}_2\text{CH-CN})$, der aus der Reaktion von **3b** mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$ hervorging, unterliegt **7** bereits bei Raumtemperatur Folgereaktionen. Daher konnte diese Verbindung nur durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Signale der Alkin- und der Nitrilfunktion von **7** befinden sich bei 0.46 (SiMe_3) und 3.09 ppm (CH_2) im ^1H - bzw. 4.7 (SiMe_3) und 25.4 ppm (CH_2) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Sie sind damit, wie im analogen Komplex, im Vergleich zu **3b**^{19d} und dem freien Nitril leicht verschoben.

Während bei der Umsetzung von **3b** mit $\text{Ph}_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ bei erhöhter Temperatur lediglich ein Produkt entstand (**6**, s. Kap. 2.1), bildet sich in der Reaktion mit $\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ bei 80°C ein Gemisch aus mindestens sechs verschiedenen Verbindungen. Die beiden Hauptkomponenten **8** und **9** (Schema 5) liegen in einem Verhältnis von 1 : 0.8 vor und konnten aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in *n*-Hexan abgetrennt werden.



Schema 5. Synthese von **8** und **9** aus **3b** und $\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$. (*per NMR bestimmt.)

Verbindung **8** ist ein 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplex, der durch eine neuartige C–C-Kupplung von zwei Nitrilen und die Protonierung der Stickstoffatome entstand. Die einfache Deprotonierung von zwei Molekülen $\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ stellt vermutlich die überzähligen Wasserstoffatome bereit. Dadurch würden Keteniminatliganden gebildet werden, wie sie in **9** vorliegen. Zirkoniumkomplexe, die ähnlich zu **8** sind, konnten bisher nur durch die Koordinierung von 1,4-Diazabuta-1,3-dienen³⁹ oder die C–C-Kupplung von Isonitrilen⁴⁰ erhalten werden. Die Molekülstruktur von **8** ist in Abbildung 8 dargestellt.

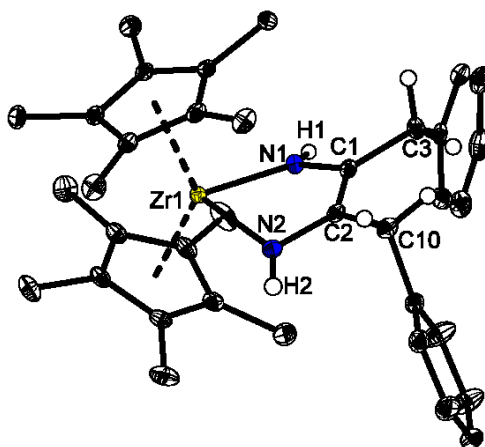


Abbildung 8. Molekülstruktur von **8** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome der Cp*-Liganden und der Ph-Gruppen wurde verzichtet.

Sie weist C–N-Einfachbindungen (C1–N1 1.394(2), C2–N2 1.395(2) Å) und eine $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^2}$ -Doppelbindung (C1–C2 1.374(2) Å) auf, was in Übereinstimmung ist mit vergleichbaren 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplexen.^{39, 40} Zusätzlich ist der fünfgliedrige Metallacyclus entlang der N–N-Achse gefaltet (Winkel zwischen den durch Zr1, N1, N2 und N1, C1, C2,

N₂ definierten Ebenen: 27.1(1)°), was bereits für einige andere 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplexe von Gruppe 4 Metallen beobachtet wurde.^{39, 40a, b} Dies wird auf die mögliche Wechselwirkung des Metalls mit der π -Elektronendichte der Doppelbindung zurückgeführt. Die typischen Signale der NH-Funktion liegen im NMR- und im IR-Spektrum im erwarteten Bereich.

Die zweite Hauptkomponente **9** (Schema 5) entstand durch die Deprotonierung von zwei Molekülen PhCH₂-C \equiv N und ist damit analog zu Cp*₂Ti(N=C=CPh₂)₂ aufgebaut, dem Produkt aus der Reaktion von **3a** mit Ph₂CH-C \equiv N.³⁷ Ähnliche Umsetzungen wurden bereits für verschiedene Metallkomplexe beobachtet.^{23, 41} Ein Vergleich der ¹³C-NMR- und IR-Signale der N=C=C-Funktion in **9** mit der von **6** (s. Kap. 2.1)³⁷ belegt das Vorhandensein der Keteniminatliganden (Tabelle 1), da keine Molekülstruktur zur weiteren Charakterisierung von **9** ermittelt werden konnte.

Tabelle 1. Ausgewählte ¹³C-NMR- und IR-Daten von **9** und **6**.

	9	6
¹³ C-NMR / ppm		
N=C=C	43.0	55.9
N=C=C	171.3	160.4
IR (N=C=C) / cm ⁻¹	2058	2048

Die Ausbeuten von **8** und **9** sind aufgrund der Bildung verschiedener Nebenprodukte relativ gering. Um die Nebenreaktionen zu unterdrücken, wurde die Umsetzung bei Raumtemperatur durchgeführt, da das Koordinationsprodukt **7** bereits bei dieser Temperatur Folgereaktionen unterlag. Eine Steigerung der Selektivität konnte dadurch nur bedingt erzielt werden. Es bildete sich erneut ein Gemisch, in dem allerdings nicht **8** und **9** die Hauptkomponenten waren, sondern eines der Nebenprodukte. Dieses wurde als Komplex **10** (Schema 6) identifiziert und lag zu **8** und **9** in einem Verhältnis von 1 : 0.7 : 0.3 vor.



Schema 6. Synthese von **10**, **8** und **9** aus **3b** und PhCH₂-C \equiv N.

Durch die Verwendung von *n*-Hexan als Lösungsmittel konnte die Ausbeute von **10** noch zusätzlich erhöht werden, da sie bereits während der Reaktion als orangefarbener Feststoff ausfällt (**10** : **8** : **9** = 1 : 0.17 : 0.14).

Kristalle von **10**, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, wurden durch langsames Abkühlen einer gesättigten *n*-Hexan/Toluol-Lösung (3 : 2) auf -40 °C erhalten. Die Molekülstruktur von **10** ist in Abbildung 9 dargestellt. Die C–N- und die C–C-Bindung (C17–N3 1.177(3), C17–C18 1.357(3) Å), ebenso wie der N–C–C-Winkel (N3–C17–C18 177.8(3)°) der Keteniminatereinheit sind vergleichbar zu denen von **6** (s. Kap. 2.1).³⁷ Der ungewöhnliche fünfgliedrige Cyclus in **10** ist im Gegensatz zu dem in **8** unsymmetrisch. Er enthält eine C–N- und eine C_{sp}²–C_{sp}²-Einfach- (C9–N2 1.361(2), C1–C9 1.482(3) Å) sowie eine C–N-Doppelbindung (C1–N1 1.283(3) Å). Die Substituenten am Ring sind ebenfalls nicht äquivalent. Der Abstand C9–C10 (1.375(3) Å) liegt im Bereich einer C_{sp}²–C_{sp}²-Doppelbindung, während der zwischen C1 und C2 (1.515(3) Å) einer C_{sp}²–C_{sp}³-Einfachbindung entspricht. Das Ringsystem in **10** ist zudem deutlich planarer als in **8** (Winkel zwischen den durch Zr1, N1, N2 und N1, C1, C9, N2 definierten Ebenen: 5.7(1)°).

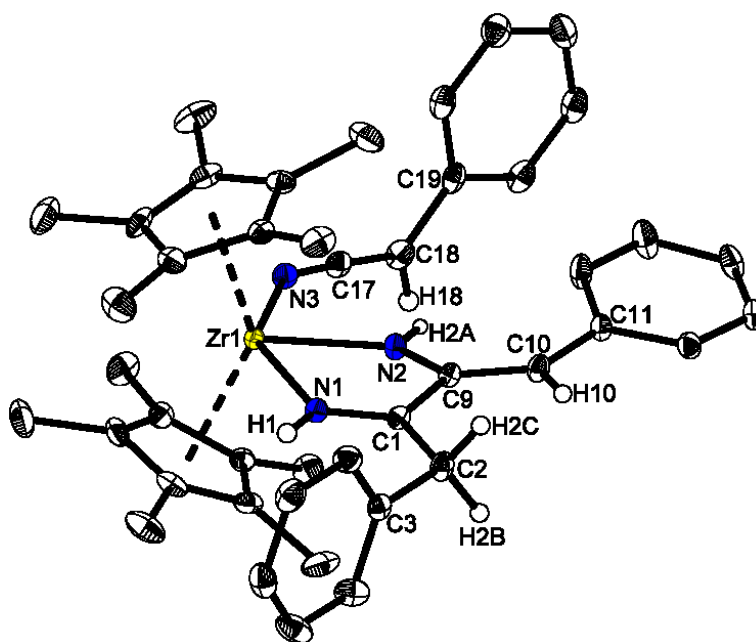
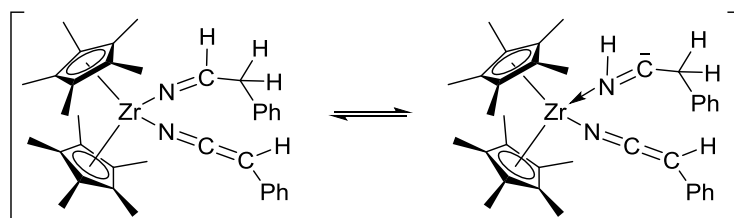


Abbildung 9. Molekülstruktur von **10** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome der Cp*-Liganden und der Ph-Gruppen wurde verzichtet.

Diese Asymmetrie des fünfgliedrigen Metallacyclus bewirkt im Vergleich zu **8** eine Erhöhung der Anzahl der Resonanzen im ¹³C-NMR-Spektrum. Trotzdem liegen die Signale von C1/C9, C2/C10 und der *ipso*C_{Ph} in unmittelbarer Nähe zueinander. Im IR-Spektrum wurden die

Signale der NH- und der N=C=C-Einheit bei 3290 sowie 2063 cm^{-1} identifiziert und sie sind damit im erwarteten Bereich.

Von besonderem Interesse ist nun die Bildungsweise der Komplexe **8** - **10**. Vor allem aufgrund der ermittelten Verhältnisse bei verschiedenen Temperaturen und der Struktur von **10**, wurde dieser Komplex als mögliches Intermediat in der Bildung von **8** und **9** vermutet. Diese Hypothese sollte durch verschiedene NMR-spektroskopische Untersuchungen überprüft werden. Zunächst wurde die Umsetzung von **3b** mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ in C_6D_6 durchgeführt. Hierbei bildet sich im ersten Schritt das Koordinationsprodukt **7**. Nach 24 h bei Raumtemperatur liegen die Verbindungen **8** - **10** vor, allerdings erneut in einem anderen Verhältnis (**10** : **8** : **9** = 0.13 : 1 : 0.80). Der Grund hierfür ist vermutlich die unzureichende Durchmischung im NMR-Röhrchen. Im Folgenden wurde dann die mögliche Umwandlung von **10** zu **8** und **9** getestet. Leider erfolgte weder beim Erwärmen einer C_6D_6 -Lösung von **10** auf 80 °C, noch beim Erhitzen von **10** mit einem Äq. $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ auf 80 °C eine Reaktion. Darüber hinaus wurde ein 1 : 1 : 1-Gemisch von **3b**, **10** und $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ verwendet, allerdings bildeten sich auch hierbei die Komplexe **8** und **9** nur in sehr geringem Maße. Demnach scheint **10** kein Intermediat in der Bildung dieser Verbindungen zu sein, sondern das bevorzugte Produkt bei Raumtemperatur und ausreichender Durchmischung. Daher wird vermutet, dass in der Reaktion von **3b** mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ ein Intermediat (Schema 7) gebildet wird, welches unter anderem zu allen drei Komplexen **8** - **10** weiter reagieren kann. Die Bildung dieser Verbindung würde ausgehend von **7** mit der Eliminierung des Alkins und der Deprotonierung des koordinierten Nitrils beginnen. Das entsprechende Produkt wäre ein Hydridkomplex, der einen Keteniminatliganden trägt. Die Insertion eines zweiten Nitrils in die Zr-H-Bindung würde dann zu dem Intermediat führen, welches in Schema 7 (links) abgebildet ist. Über eine Art Enamin-Imin-Tautomerie könnte sich die rechte Form bilden.⁴²



Schema 7. Mögliche Intermediate in der Reaktion von **3b** mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$.

Ausgehend von dieser Zwischenstufe sind verschiedene Reaktionen möglich. Eine wäre eine C-C-Kupplung zu **10** unter Beteiligung eines dritten Nitrils. Eine zweite Möglichkeit ist eine intermolekulare Ligandenaustauschreaktion zu **9** und einem Komplex, der durch eine

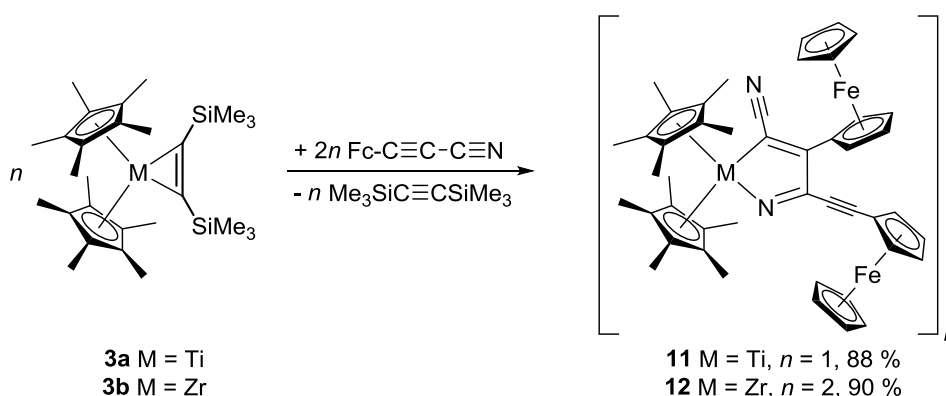
anschließende C–C-Kupplung die Verbindung **8** generiert. Bei höherer Temperatur ist vermutlich die Eliminierung eines Liganden und damit der zweite Weg begünstigt.

Wie diese Ergebnisse zeigen, verlaufen die Reaktionen mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ deutlich vielseitiger als mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$, was die Isolierung von Produkten erschwert. Dennoch untersuchten wir auch die Umsetzungen mit $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, bei dem drei Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom vorhanden sind. Auch hier konnten bei den meisten Versuchen nur komplexe Gemische isoliert werden. Für **1a** enthielt dieses wieder den Komplex **4** (s. Kap. 2.1). Lediglich bei der Umsetzung mit **3a** entstand ein definiertes Produkt, dessen Struktur allerdings nicht geklärt werden konnte.

Die Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom der Nitrile besitzen demnach einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionen mit den Metallocen-Alkinkomplexen **1** - **3**. Während die Umsetzungen mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$ meistens nur ein definiertes Produkt lieferten, führt die Erhöhung der Anzahl der Wasserstoffatome häufig zur Bildung von Gemischen. Diese setzen sich vermutlich, wie im Falle der Reaktion von **3b** mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$ gezeigt, aus verschiedenen Deprotonierungs-, Kupplungs- und Wasserstoff-Shift-Produkten zusammen. Zudem laufen die Umsetzungen bereits bei deutlich niedrigeren Reaktionstemperaturen ab.

2.3 Reaktionen mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$

Durch die Erhöhung der Anzahl der Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom der Nitrile wurden die Reaktionen mit den Metallocen-Alkinkomplexen **1** - **3** deutlich vielseitiger und komplizierter. Daher werden im Folgenden Umsetzungen mit Substraten ohne Wasserstoffatome in dieser Position beschrieben. Zunächst verwendeten wir das ferrocenylsubstituierte Propinnitril $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$. Die Reaktionen mit **3a** und **3b** führen über eine Alkin-Nitril-C–C-Kupplung zu den fünfgliedrigen Metallacyclen **11** und **12** (Schema 8).



Schema 8. Synthese von **11** und **12** aus **3a** bzw. **3b** und $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$.

Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, wurden derartige Ringsysteme von Gruppe 4 Metallen selten isoliert und vollständig charakterisiert.¹⁵ Auch für andere Metalle konnten solche Metallacyclen meist nur stabilisiert erhalten werden.⁴³ Nach unserer Kenntnis ist dies zudem die erste beobachtete Reaktion dieser Art mit zwei identischen Substraten. Die Produktselektivität dieser Umsetzung ist durchaus bemerkenswert. Werden lediglich Kupplungsreaktionen der Dreifachbindungen zu Metallacyclopentadienen angenommen, ergeben sich bereits zehn verschiedene Produkte, wie sie in Abbildung 10 dargestellt sind. Die Bildung der meisten ist vermutlich aus sterischen und/oder elektronischen Gründen gehemmt oder nicht möglich. Allerdings gibt es auch keinerlei Hinweise auf Komplexe des Typs **A1** oder **C1** (beide Abbildung 10), bei denen keine sterische Hinderung auftreten sollte.

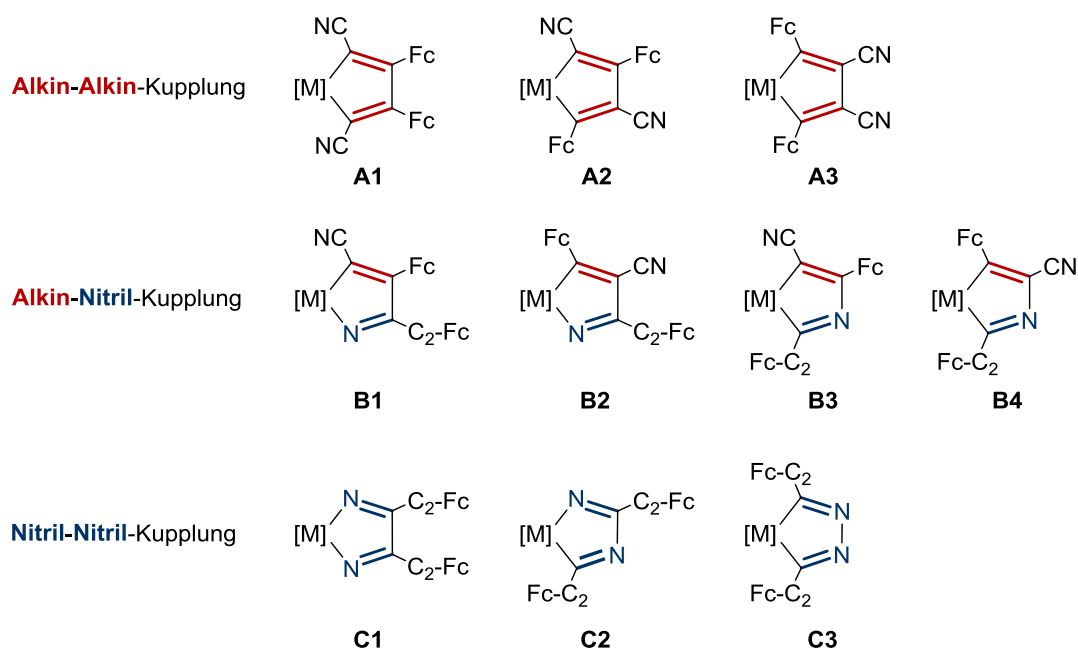


Abbildung 10. Mögliche Produkte von Kupplungsreaktionen mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$.

Wie ein Vergleich der typischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **11** und **12** zu dem freien $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ zeigt (Tabelle 2), sind nicht nur die Resonanzen der gekuppelten Nitril- und Alkineinheit stark verschoben, sondern auch die der intakten C–C- und C–N-Dreifachbindung. Diese zweiten schwächeren Verschiebungen werden durch die Änderung der π -Elektronendelokalisierung hervorgerufen. Im IR-Spektrum von **11** und **12** treten die Banden der C–C- und C–N-Dreifachbindung bei geringeren Wellenzahlen auf als in $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$. Zudem ist die Reihenfolge vertauscht.

Unterschiede zwischen **11** und **12** zeigen sich bereits bei der Synthese. Während für die Titanverbindung die Reaktionslösung für 6 d auf 60 °C erwärmt werden muss, erfolgt die Bildung des Zirkoniumkomplexes innerhalb von 2 h bei Raumtemperatur.

Tabelle 2. Ausgewählte ^{13}C -NMR- und IR-Daten von **11**, **12** und $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$.

	11	12^a	Fc-C\equivC-C\equivN
^{13}C -NMR / ppm			
C \equiv N	123.6	137.6 ^b	106.1
C \equiv C	84.4 / 87.4	82.4 / 89.7 ^b	59.8 / 86.0
C=N	141.4	146.1 ^b	---
C=C	159.2 / 175.9	163.7 ^b / 168.3	---
IR / cm ⁻¹			
C \equiv N	2140	2114	2249 ⁴⁴
C \equiv C	2186	2196	2142 ⁴⁴

^a Ausbildung eines Gleichgewichtes in Lösung, aufgeführt sind die Daten der Hauptkomponente; ^b festgelegt durch den Vergleich mit **11**.

Diese Beobachtung kann durch die Annahme von zwei unterschiedlichen Synthesewegen erklärt werden. Die Bildung von **11** beginnt vermutlich mit der Eliminierung des Alkins. Im zweiten Schritt kann eine „side-on“-Koordinierung von $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ zum Alkin-Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Fc-C}_2\text{-C}\equiv\text{N})$ führen. Anschließend würden eine Insertion der Nitrilfunktion des zweiten Substrats in die M–C-Bindung und die C–C-Kupplung stattfinden. Für Verbindung **12** wäre der erste Schritt die „end-on“-Koordinierung des Nitrils an das Metall, wie sie bereits bei **7** beschrieben wurde (s. Kap. 2.2). Erst danach finden vermutlich die Eliminierung des Alkins und die Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Fc-C}_2\text{-C}\equiv\text{N})$ statt. Dass Titanocen-Komplexe bevorzugt dissoziativ und Zirkonium-Verbindungen vornehmlich assoziativ reagieren, wurde bereits des Öfteren beobachtet¹⁸ und hängt hauptsächlich mit der Größe der Metalle zusammen. Im Falle der Umsetzungen von **3a** und **3b** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ verursacht dies die deutlich verschiedenen Reaktionszeiten und -temperaturen.

Ein weiterer Unterschied lässt sich ebenfalls durch die Größe der Metalle erklären. Wie die Molekülstruktur von **12** zeigt (Abbildung 11), liegt der Komplex als Dimer vor. Der fünfgliedrige Metallacyclus, der durch die Nitril-Alkin-C–C-Kupplung entstanden ist, enthält zwei Doppelbindungen (C3–N1 1.273(2), C4–C5 1.370(2) Å) und eine C_{sp²}–C_{sp²}-Einfachbindung (C3–C4 1.506(2) Å). Eine Stabilisierung dieses Ringsystems erfolgt durch die Koordinierung der intakten Nitrilfunktion an das Zirkoniumzentrum eines zweiten Moleküls. Für andere Alkin-Nitril-C–C-Kupplungsprodukte wurden, wie in Kapitel 2.1 erwähnt, bereits verschiedene Stabilisierungsmöglichkeiten beschrieben. Diese beinhalteten entweder die Koordinierung eines zweiten Liganden und die Protonierung des Ringstickstoffatoms^{23,31}

oder die Koordinierung an ein Metallhydrid³². Eine Dimerisierung, wie bei **12** wurde allerdings bisher nicht beobachtet.

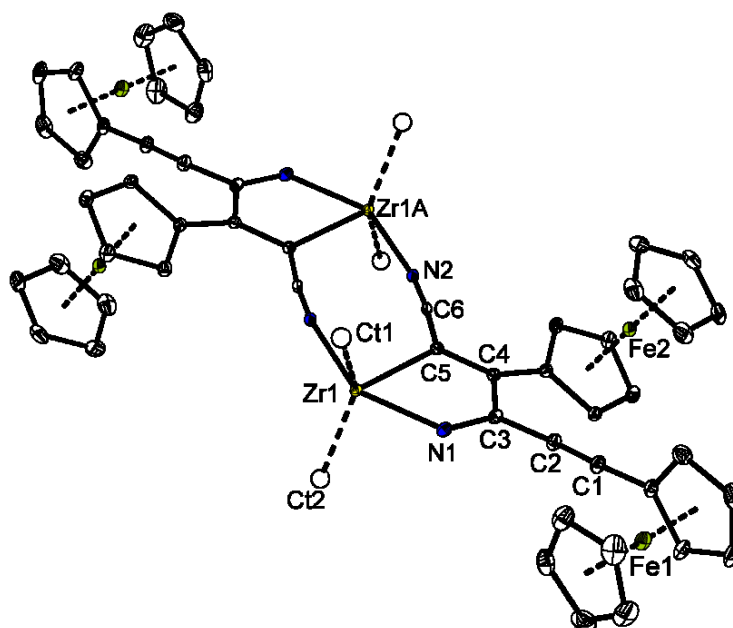


Abbildung 11. Molekülstruktur von **12** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome und des Lösungsmittelmoleküls wurde verzichtet. Die Cp*-Liganden werden durch ihre Centroiden (Ct) veranschaulicht.

In Lösung steht **12** im Gleichgewicht mit dem entsprechenden Monomer. Eine genaue Zuordnung, welche der Verbindungen die Hauptkomponente ist, konnte nicht erfolgen, wodurch eine detaillierte Untersuchung per NMR-Spektroskopie behindert wurde. Die geringeren Verschiebungen der typischen Resonanzen im ¹³C-NMR- und im IR-Spektrum bei **11**, als auch die bessere Löslichkeit dieser Verbindung, sind Hinweise für das Vorliegen des Titankomplexes als Monomer. Zudem würde die Koordinierung der freien Nitrilfunktion an ein zweites Titanzentrum durch die Größe des Metalls verhindert werden.

Zusätzlich wurden elektrochemische Untersuchungen der Verbindungen **11** und **12** im Rahmen einer Kooperation mit Lang et al. durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 12 gezeigt und die entsprechenden elektrochemischen Daten in Bezug auf das Redoxpaar FcH/FcH⁺ in Tabelle 3 aufgeführt. Für beide Komplexe konnten irreversible Redoxprozesse im gesamten Potentialbereich detektiert werden.

Bei der Vermessung von **11** treten bereits im ersten Cyclus drei irreversible Oxidationen auf, die zur vollständigen Zersetzung des Komplexes führen. Die drei anschließenden pseudoreversiblen Prozesse werden daher verschiedenen Zersetzungsprodukten zugewiesen. Die ersten beiden bei 225 und 523 mV lassen sich ferrocenylhaltigen Verbindungen zuordnen.

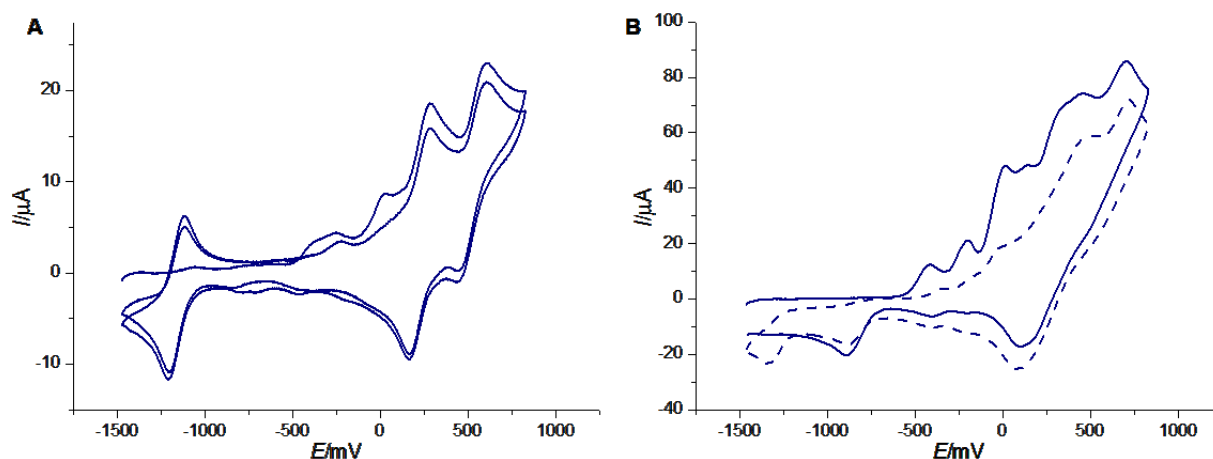


Abbildung 12. Cyclovoltammogramme bei 25 °C; Leitsalz 0.1 mol·l⁻¹ [NⁿBu₄][B(C₆F₅)₄] in absolutem THF. A: 1. und 2. Cyclus von **11**, Scanrate 100 mV·s⁻¹; B: 1. (durchgezogene Linie) und 5. Cyclus (gestrichelt) von **12**, Scanrate 300 mV·s⁻¹.

Hierbei handelt es sich allerdings nicht um freigesetztes Fc-C≡C-C≡N, da dessen Redoxpotential bei 333 mV (in THF vs. FcH/FcH⁺) liegt. Der dritte Prozess bei -1163 mV wird einem Zersetzungsprodukt zugewiesen, das ein [Cp₂Ti]-Fragment enthält. Die Beobachtungen zeigen, dass **11** in mehreren Schritten zerfällt.

Tabelle 3. Elektrochemische Daten von **11** und **12**.

	11	12
$E_1^{0'}$ / mV (ΔE_p / mV)	-1163 ^c (96)	-1347 ^d
$E_2^{0'}$ / mV (ΔE_p / mV)	-369 ^a	-897 ^c
$E_3^{0'}$ / mV (ΔE_p / mV)	-257 ^a	-432 ^a
$E_4^{0'}$ / mV (ΔE_p / mV)	25 ^a	-205 ^a
$E_5^{0'}$ / mV (ΔE_p / mV)	225 ^b (119)	15 ^a
$E_6^{0'}$ / mV (ΔE_p / mV)	523 ^b (159)	141 ^a

^a irreversible Prozesse, E_{pc} ; ^b Zersetzungsprodukt; ^c Zersetzungsprodukt nach dem 1. Cyclus;

^d Zersetzungsprodukt nach dem 2. Cyclus.

In Analogie zu dem Cyclovoltammogramm von **11** zeigt das von **12** zunächst vier irreversible Redoxprozesse, die zur vollständigen Zersetzung des Komplexes führen. Für eine gute Auflösung dieser Ereignisse mussten die Messungen bei einer erhöhten Scanrate von 300 mV·s⁻¹ erfolgen, da **12** zu schnell zerfällt. Die anschließenden zahlreichen (pseudo-)reversiblen Prozesse konnten weder durch die Variation der Scanrate noch durch Square-Wave-Voltammetrie getrennt werden. Sie wurden ebenso wie die zwei zusätzlichen Reduktionen, die nach Erhöhung des Höchstpotentials auf 650 mV auftreten, verschiedenen

Zersetzungsprodukten zugewiesen. Dies zeigt, dass auch Verbindung **12** in mehreren Schritten zerfällt.

Weiterführende elektrochemische Untersuchungen waren weder für **11** noch für **12** aufgrund der Zersetzung während der Messungen möglich.

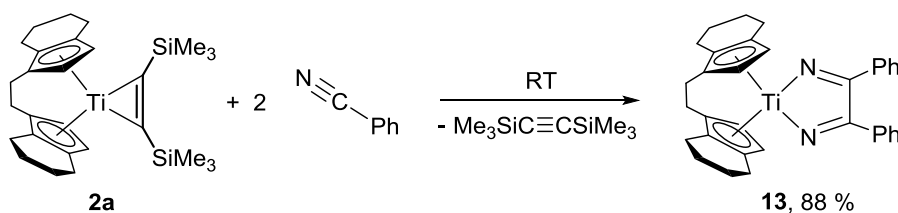
Wie die Umsetzungen von **3a** und **3b** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ zeigen, bewirkt die Verringerung der Anzahl der Wasserstoffatome am α -Kohlenstoffatom des Nitrils eine Steigerung der Selektivität im Vergleich zu den Reaktionen mit Alkylnitrilen. Zudem konnte eine Abhängigkeit von der Wahl des Metalls beobachtet werden.

2.4 Reaktionen von Arylnitrilen mit ...

Von großem Interesse waren nun die Reaktionen mit Arylnitrilen, da diese weder über ein azides Wasserstoffatom, wie die Alkylnitrile, noch über eine andere Funktionalität innerhalb des Moleküls, wie $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$, verfügen. Dem L-M-S-Konzept folgend wurden erst die Umsetzungen von **1a** und **1b**, mit unsubstituierten Cp-Liganden, untersucht. Hierbei bildeten sich erneut lediglich komplexe Gemische. Für **1a** enthielt dieses wieder Verbindung **4** (s. Kap. 2.1). Die anderen Metallocen-Alkinkomplexe reagierten hingegen sehr selektiv mit den Arylnitrilen. Die nachfolgenden Unterkapitel beschreiben die erhaltenen Ergebnisse für die Alkinkomplexe mit *rac*-(ebthi)- und Cp*-Liganden.

2.4.1 ... *rac*-(ebthi)Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2a**)

Die Umsetzung von **2a** mit zwei Äq. $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$ führt bei Raumtemperatur zur Bildung von **13** durch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung (Schema 9).



Schema 9. Synthese von **13** aus **2a** und $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$.

Eine solche Reaktion ist bisher lediglich für Aluminium⁴³, Antimon und Bismut⁴⁵ sowie Silylene⁴⁶ bekannt. Für Gruppe 4 Metallocene gab es, wie in Kapitel 2.1 erwähnt, nur Hinweise für diese Kupplung an Cp*-substituierten Zirkoniumkomplexen.³³ Damit ist **13** zum einen die erste derartige Titanverbindung und gleichzeitig die erste mit einem *rac*-(ebthi)-Liganden. Der Komplex wurde in hohen Ausbeuten als roter Feststoff isoliert. Bemerkenswert

ist auch hier wieder, wie in den Umsetzungen von **3a** und **3b** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$, die Selektivität der Reaktion. Eine Nitril-Nitril-C-N- oder N-N-Kupplung zu Verbindungen des Typs **A** bzw. **B** (Abbildung 13) wurde nicht beobachtet. Vermutlich sind die Bildungen dieser Komplexe sterisch und/oder elektronisch gehindert.

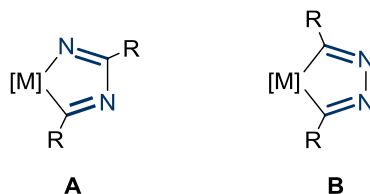
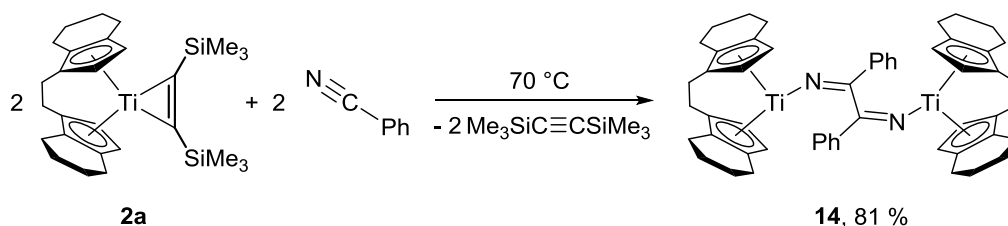


Abbildung 13. Mögliche Produkte von Nitril-Nitril-C-N- (A) und N-N-Kupplung (B).

Das Signal des fünfgliedrigen Metallacyclus von **13** im ^{13}C -NMR-Spektrum (163.0 ppm ($\text{C}=\text{N}$)) liegt im Bereich des ähnlichen Zirkoniumkomplexes (167.7 ppm), der von Wolczanski hergestellt wurde.³³ Die Banden im IR-Spektrum, die den C-N-Doppelbindungen zugeordnet werden, befinden sich dagegen bei deutlich geringeren Wellenzahlen (1540, 1487 cm^{-1} im Vergleich zu 1630, 1595 cm^{-1}), was mit dem Einfluss des *rac*-(ebthi)-Liganden und des anderen Metalls begründet werden kann. Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten für **13** leider nicht erhalten werden.

Beim Erwärmen eines 1 : 1-Gemisches von **2a** und $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$ auf 70 °C für 3 h bildete sich der verbrückte Komplex **14** durch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung (Schema 10). Eine ähnliche Reaktion mit Nitrilen ist bereits für Titanocenverbindungen bekannt,^{24, 26} allerdings nicht mit *rac*-(ebthi) als Liganden.



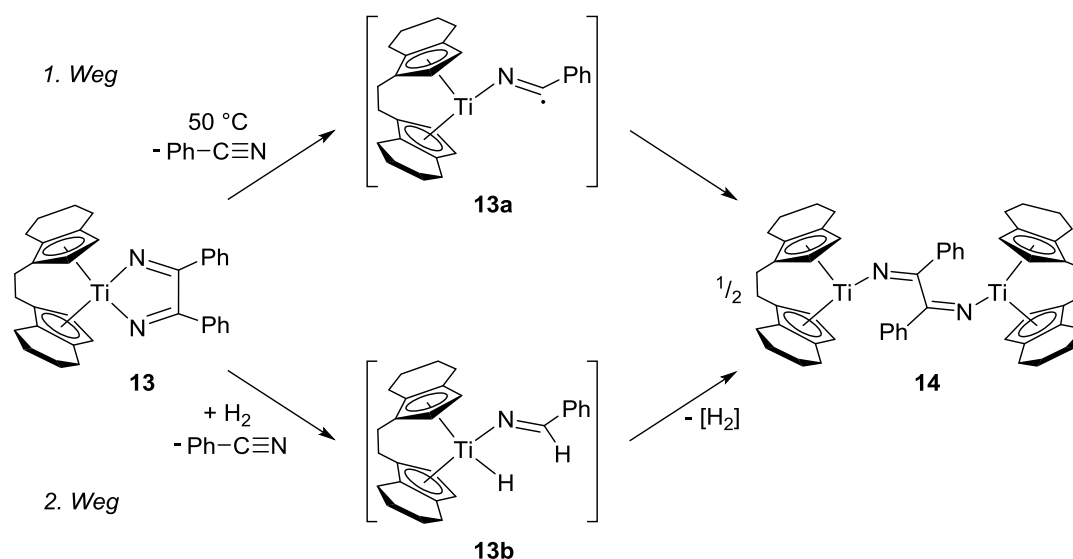
Schema 10. Synthese von **14** aus **2b** und $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$.

Zudem zeigte die Röntgenkristallstrukturanalyse (Abbildung 14), dass **14** keinen zusätzlichen vierten Liganden am Metall trägt, wie es bei den vergleichbaren Titanocenkomplexen der Fall ist. Der Grund hierfür liegt im größeren sterischen Anspruch des *rac*-(ebthi)-Liganden im Vergleich zum unsubstituierten Cp-Ring. Wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, ist für die Bindungssituation in einer solchen Viererbrücke die Anzahl der Elektronen entscheidend, die während der Reaktion übertragen werden. Bei der Beteiligung von zwei Elektronen entsteht eine Diimin-, bei vier eine Endiimidobrücke.

Im Falle von **14** wurden daher die C–N- und C–C-Bindungslängen, als auch die Lage der typischen Signale im IR-Spektrum mit ähnlichen Verbindungen verglichen. In **14** liegen die C–N-Abstände im Bereich von Doppelbindungen (C1–N1 1.261(3), C2–N2 1.261(3) Å), während der zwischen C1 und C2 (1.536(3) Å) einer verlängerten C_{sp²}–C_{sp²}-Einfachbindung entspricht. Die Viererbrücke ist damit vergleichbar zu der Diiminbrücke in (Cp₂TiCl)₂[N=C(CH₂Ph)–C(CH₂Ph)=N] (C–N 1.260(5), C–C 1.519(6) Å).^{24b} Die Abweichung der Werte resultiert aus den unterschiedlichen Cp-Liganden und Substituenten an C1 und C2. Die Signale im IR-Spektrum bei 1654 und 1649 cm⁻¹ werden den C–N-Doppelbindungen zugeordnet und stimmen mit denen vergleichbarer Titanocenverbindungen überein.^{24a, b} Demnach muss **14** durch eine Zwei-Elektronen-Reduktion entstanden sein. Diese wurde vermutlich begleitet von der Oxidation eines Metallzentrums von Ti^{II} zu Ti^{IV} oder von beiden Zentren von Ti^{II} zu Ti^{III}. Im zweiten Fall müssten ungepaarte Elektronen vorhanden und damit die Verbindung paramagnetisch sein. Dagegen spricht allerdings, dass eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie möglich war. Dies kann entweder an der Oxidation nur eines Metallzentrums zu Ti^{IV} oder an einer diamagnetischen Kopplung der Ti^{III}-Zentren über das konjugierte Doppelbindungssystem des verbrückenden Liganden liegen. Eine solche Kopplung könnte auch zwischen Ti^{II} und Ti^{IV} auftreten. Eine Festlegung ob nur ein oder beide Metallzentren oxidiert wurden, ist daher nicht möglich.

20

komplett zu **14** und freiem Ph-C≡N umgesetzt. Als erster Schritt erfolgt wahrscheinlich die Freisetzung eines Nitrils unter Bildung von **13a** (Schema 11).



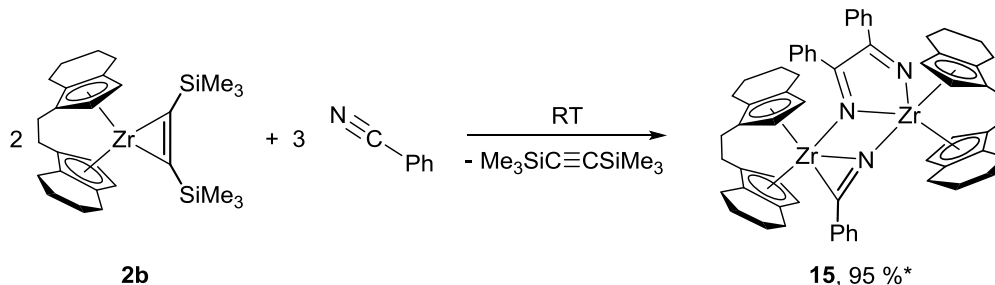
Schema 11. Zwei verschiedene Wege der Umwandlung von **13** zu **14**.

Eine anschließende Dimerisierung würde **14** bilden. Durch die Zugabe von H₂ zu einer C₆D₆-Lösung von **13** konnte die Umwandlung zu **14** beschleunigt werden. Bereits nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur hatte sich **13** komplett mit H₂ umgesetzt. Durch den Austausch eines Nitrils entstand hierbei vermutlich die Hydridspezies **13b**. Ein ähnliches Produkt trat bereits in der Reaktion von Cp*₂Zr[-N=C(*p*Tol)-C(*p*Tol)=N-] mit H₂ auf.³³ Ein Hinweis hierfür ist ein Dublett im ¹H-NMR-Spektrum bei 8.97 ppm, das wie im Falle der Zirkoniumverbindung dem CH=N zugeordnet wird. Eine vollständige Charakterisierung von **13b** konnte nicht erfolgen, da die Folgereaktion zu **14** bereits bei Raumtemperatur beginnt. Um die Umsetzung zu **14** zu vervollständigen, wurde das Gemisch noch für 2 d auf 50 °C erwärmt. Eine Reaktion von **14** mit H₂ fand nicht statt. Diese Resultate belegen, dass **13** ein Intermediat in der Bildung von **14** ist.

Die Umsetzungen von **2a** mit Ph-C≡N verlaufen im Gegensatz zu denen mit PhCH₂-C≡N hochselektiv. Die beobachteten Kupplungsreaktionen sind stark temperaturabhängig und brachten Produkte hervor, die bisher sehr selten und nur mit anderen Cp-Liganden für Gruppe 4 Metallocene isoliert werden konnten.

2.4.2 ... *rac*-(ebthi)Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2b**)

Die Reaktion des analogen Zirkoniumkomplexes **2b** mit Ph-C≡N führte zur Bildung von **15** (Schema 12). Diese Verbindung konnte in Form von braunen Kristallen isoliert werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 15).



Schema 12. Synthese von **15** aus **2b** und Ph-C≡N. (* Ausbeute wurde per NMR bestimmt.)

Die Molekülstruktur zeigt, dass zwei unterschiedliche Metallacyclen vorhanden sind (Abbildung 15). Ein dreigliedriger Ring entstand durch die „side-on“-Koordinierung eines Nitrils an Zr1. Eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung führte zu einem 1-Zircona-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dien. Alle drei C–N-Bindungen in **15** liegen im Bereich von Doppelbindungen (C1–N1 1.262(3), C2–N2 1.278(3), C3–N3 1.265(3) Å). Der Abstand zwischen C2 und C3 entspricht einer verlängerten C_{sp²}–C_{sp²}-Einfachbindung (1.535(3) Å). Die Koordinierung von N2 an Zr1 und von N1 an Zr2 stabilisiert die Cyclen.

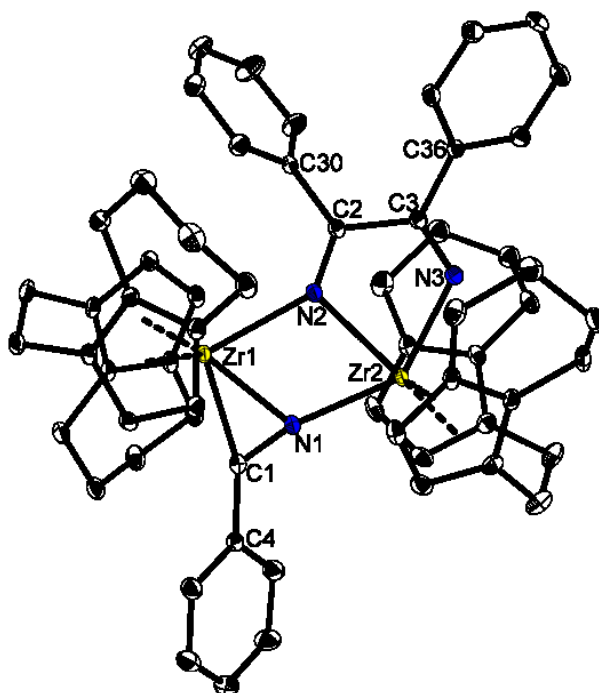


Abbildung 15. Molekülstruktur von **15** im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Sowohl für einen dreigliedrigen Zirconocenkomplex²⁷ als auch für fünfgliedrige Ringsysteme^{45, 47, 48} wurde eine derartige Stabilisierung bereits beobachtet, allerdings nicht innerhalb einer Verbindung. Bei den vergleichbaren Fünfringen von Wolfram⁴⁷ und Rhenium⁴⁸ ist, wie in Abbildung 16 dargestellt, zudem das zweite Stickstoffatom protoniert. Die Stabilisierung der Antimonverbindung erfolgte durch eine Dimerisierung bei der eines der Ringstickstoffatome an das Metallzentrum eines zweiten Moleküls koordiniert. Um einen entsprechenden symmetrischen Zirconiumkomplex zu erhalten wurde die Umsetzung von **2b** mit Ph-C≡N in einer anderen Stöchiometrie durchgeführt, allerdings bildete sich hierbei ebenfalls **15**.

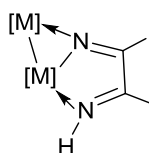
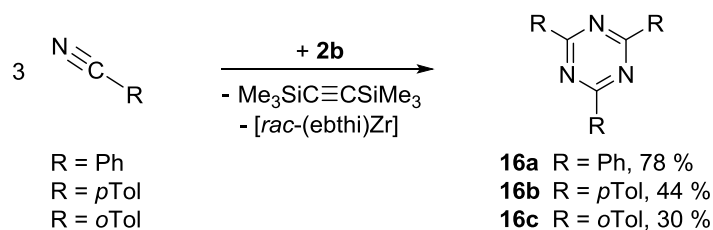


Abbildung 16. Stabilisierung eines vergleichbaren fünfgliedrigen Metallacyclus.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **15** wird die Resonanz von C1 bei 242.0 ppm identifiziert und liegt damit im erwarteten Bereich für „side-on“-koordinierte Nitrile.²⁷ Die Signale bei 163.7 und 178.5 ppm werden C2 und C3 zugewiesen. Im Vergleich mit **13** (163.0 ppm, s. Kap. 2.4.1) sind sie tieffeldverschoben, was zum einen auf den Wechsel des Metalls zu Zirconium und zum anderen auf die zusätzliche Koordinierung zurückgeführt wird. Im IR-Spektrum liegen die Resonanzen der Doppelbindungen des Fünfrings im gleichen Bereich, wie für **13**. Sie sind damit ebenfalls bei deutlich geringeren Wellenzahlen als bei dem Cp*-substituierten Zirconiumkomplex von Wolczanski.³³

Neben Verbindung **15** wird in der Reaktion von **2b** mit Ph-C≡N auch die Bildung von **16a** durch eine Trimerisierung von Nitrilen beobachtet (Schema 13). Dies ist unserer Kenntnis nach die erste Zirconium-vermittelte Synthese von Triazinen. Ph-C≡N reagiert unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie in einem Verhältnis von 15 : 2 mit **2b** zu **15** und **16a**. Auch ein starker Überschuss des Nitrils führte nicht zu einer Erhöhung der Ausbeute von **16a**. Die Reaktion wurde unter anderem auch in einem 1 : 1-, 2 : 1- und 3 : 2-Verhältnis durchgeführt. In allen Fällen bildeten sich **15** und **16a**, sowie ein Gemisch unterschiedlicher [*rac*-(ebthi)Zr]-Komplexe.

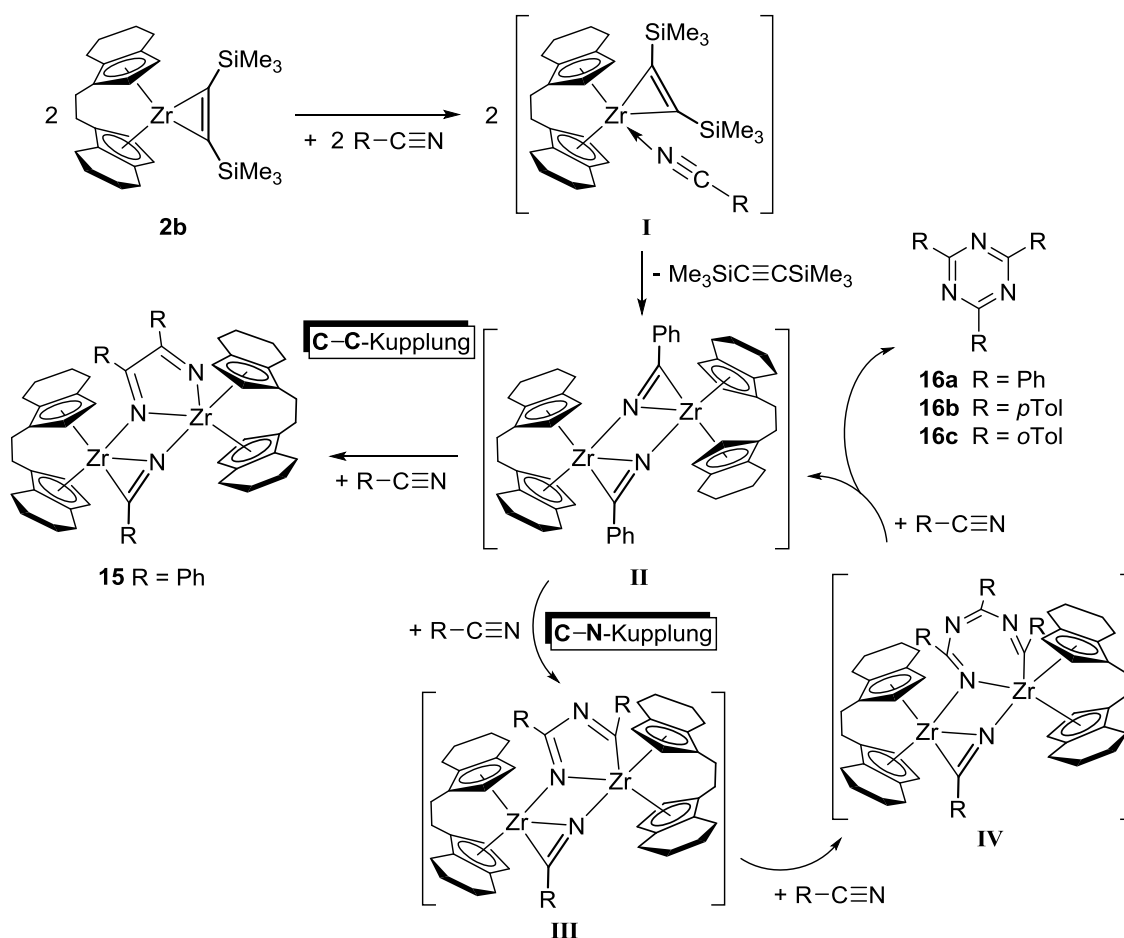
Wir vermuteten, dass die Reaktionen von **2b** mit anderen Nitrilen ebenfalls zu Triazinen führen könnten und möglicherweise sogar katalytisch ablaufen. Daher wurden die Umsetzungen von **2b** mit CH₃-C≡N, PhCH₂-C≡N, Ph-C≡C-C≡N, *p*Tol-C≡N und *o*Tol-C≡N untersucht. Lediglich für die arylsubstituierten Verbindungen konnten die entsprechenden Triazine generiert werden (Schema 13).



Schema 13. Synthese der Triazine 16a - c.

Zudem war die Ausbeute in beiden Fällen geringer als mit $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$ und das Reaktionsgemisch musste bei Verwendung von $o\text{Tol-C}\equiv\text{N}$ zusätzlich erwärmt werden.

Für die Bildung von Verbindung **15** und der Triazine **16a - c** wird eine Bildungsweise vorgeschlagen, wie sie in Schema 14 abgebildet ist. Der erste Schritt wäre hierbei die „end-on“-Koordinierung eines Nitrils an **2b** unter Bildung von **I**. Nach der Eliminierung von $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ kann das Nitril „side-on“-koordinieren und der so erhaltene Komplex durch eine Dimerisierung stabilisiert werden (**II**). Eine vergleichbare Verbindung wurde bereits in der Reaktion eines Titanacyclopentadiens mit $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$ isoliert.⁴⁹



Schema 14. Vorgeschlagene Bildungsweise für die Bildung von **15** und **16a - c**.

Im nächsten Schritt kann ein zweites Nitril in die M–C-Bindung von **II** insertieren. Die Bildung von **15** wäre das Resultat einer anschließenden C–C-Kupplung. Durch eine C–N-Kupplung würde ein 1-Zircona-2,4-diaza-cyclopenta-2,4-dien (**III**) erhalten werden. Aufgrund des sterischen Anspruchs des *rac*-(ebthi)-Liganden und des Restes R wäre **III** vermutlich weniger stabil als **15**. Eine zweite Insertion von R–C≡N in die M–C-Bindung von **III** und eine erneute C–N-Kupplung würden den siebengliedrigen Cyclus **IV** ergeben. Im Falle dieser Verbindung wäre die sterische Hinderung noch größer als bei **III**. Daher würden die Freisetzung der Triazine (**16a - c**) und die anschließende „side-on“-Koordinierung eines Nitrils (**II**) zu einer Stabilisierung des Systems führen. Nach dieser vorgeschlagenen Bildungsweise wäre **15** nicht in die Synthese des Triazins involviert und zudem ausreichend stabil um die reaktiven Zirkoniumzentren aus der Reaktionslösung zu entfernen. Die Instabilität der möglichen Intermediate **III** und **IV** würde mit zunehmender Größe des Restes R ebenfalls zunehmen, womit die geringeren Ausbeuten an den Triazinen **16b** und **16c** in den Reaktionen mit *p*Tol–C≡N und *o*Tol–C≡N erklärt werden können.

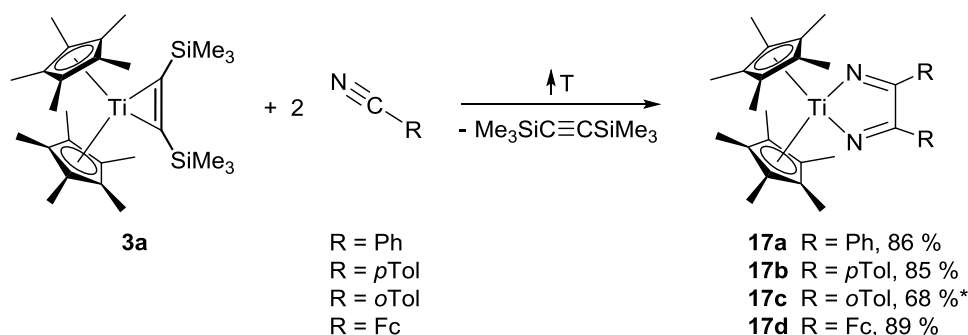
In Übereinstimmung mit der Reaktion von **2a** mit Ph–C≡N ist auch die von **2b** mit Arylnitrilen hochselektiv. Im Gegensatz zu den Titan-Komplexen wird allerdings nicht nur eine Nitril-Nitril–C–C- sondern ebenfalls eine Nitril-Nitril–C–N-Kupplung beobachtet, die zur Bildung der Triazine **16a - c** führt. Dies wird mit der unterschiedlichen Größe der Zentralatome begründet. Eine C–N-Kupplung wäre beim kleineren Titan vermutlich sterisch gehindert.

2.4.3 ... Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**)

Im Folgenden werden die Umsetzungen von **3a** mit den Arylnitrilen Ph–C≡N, *p*Tol–C≡N, *o*Tol–C≡N und Fc–C≡N⁵⁰ diskutiert. Es zeigte sich, dass im Gegensatz zu dem *rac*-(ebthi)-substituierten Komplex **2a** bei Raumtemperatur keine Reaktion abläuft. Erst beim Erwärmen bilden sich durch eine Nitril-Nitril–C–C-Kupplung die zu **13** (s. Kap. 2.4.1) analogen 1-Titana-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene **17a - d** (Schema 15).

Dies hängt vermutlich mit dem größeren sterischen Anspruch des Cp*-Liganden im Vergleich zu *rac*-(ebthi) zusammen. In Übereinstimmung mit der Umsetzung von **2a** mit Ph–C≡N trat auch hier keine C–N- oder N–N-Kupplung auf.

Die Verbindungen **17a**, **17b** und **17d** wurden in hohen Ausbeuten isoliert. Bei der Synthese von **17c** entstand zusätzlich ein Nebenprodukt, das nicht durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden konnte. Der Versuch, diese Nebenreaktion durch eine niedrigere Reaktionstemperatur zu unterdrücken, misslang.



Schema 15. **Synthese von 17a - d aus 3a und verschiedenen Arylnitrilen. (* per NMR bestimmt.)**

Ein Vergleich der typischen Resonanz von **17a - d** im ^{13}C -NMR-Spektrum mit dem analogen Komplex **13** (163.0 ppm, s. Kap. 2.4.1) zeigt, dass diese für alle vier Komplexe leicht hochfeldverschoben ist. Im IR-Spektrum befinden sich die Signale der C–N-Doppelbindungen zudem bei höheren Wellenzahlen. Die entsprechenden Daten sind für **17a - d** in Tabelle 4 aufgeführt. Die Verschiebungen resultieren aus dem Wechsel des Cp-Liganden von *rac*-(ebthi) in **13** zum elektronenreicheren Cp* in **17a - d**.

Tabelle 4. **Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR- und IR-Daten, sowie Bindungslängen und der Planarität der Verbindungen 17a - d.**

	17a	17b	17c	17d
^{13}C -NMR (C=N) / ppm	158.8	159.0	161.1	156.4
IR (C=N) / cm^{-1}	1528	1523	---	1525
	1591	1605		1573
C–N / Å	1.274(2)	1.276(2)	---	1.276(2)
	1.276(2)	1.278(2)		1.274(2)
C1-C2 / Å	1.540(2)	1.537(2)	---	1.536(2)
Abweichung des Ringes von der Planarität ^a / °	0.8(1)	2.1(1)	---	2.0(1)

^a Winkel zwischen den durch Ti1, N1, N2 und N1, C1, C2, N2 definierten Ebenen.

Wie bereits für Verbindung **13** erwähnt, sind derartige fünfgliedrige Metallacyclen sehr selten und konnten bisher nicht kristallographisch charakterisiert werden. Sowohl für **17a**, als auch für **17b** und **17d**, gelang es nun eine Molekülstruktur zu ermitteln (Abbildung 17). Ausgewählte Bindungslängen aller drei Verbindungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die C–N-Doppelbindungen der fünfgliedrigen Cyclen sind für alle drei Verbindungen identisch. Das Gleiche gilt für die C1-C2-Abstände, die im Bereich von verlängerten $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungen liegen. Die Variation des Arylsubstituenten beeinflusst das Ringsystem demnach nicht. Zusätzlich zeigt sich, dass die Metallacyclen nahezu planar sind.

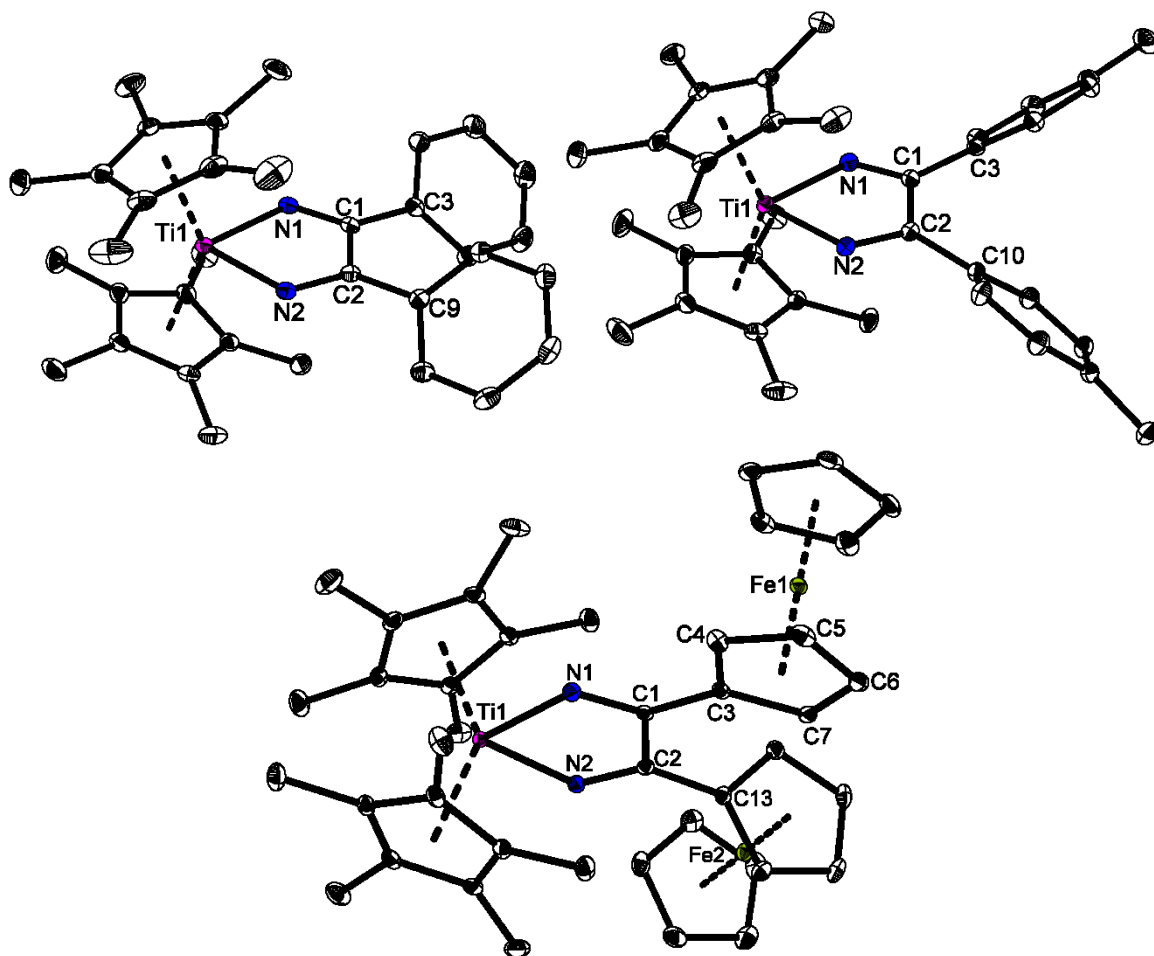


Abbildung 17. Molekülstrukturen von **17a** (oben links), **17b** (oben rechts) und **17d** (unten) im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Aufgrund der Ferrocenylreste in **17d** bietet sich auch hier, wie bereits bei **11** und **12** (s. Kap. 2.3), die Messung von Cyclovoltammogrammen an. Diese wurden erneut im Rahmen einer Kooperation mit der AG Lang durchgeführt und das Ergebnis ist in Abbildung 18 dargestellt. Um klarere Aussagen treffen zu können, welche Ereignisse von der Titanocen- und welche von der Ferrocen-Einheit hervorgerufen werden, wurde zusätzlich **17a** vermessen. Die elektrochemischen Daten beider Komplexe sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Sowohl Verbindung **17a** als auch **17d** zeigen irreversible Redoxprozesse über den gesamten Potentialbereich. In beiden Fällen führen zunächst zwei irreversible Oxidationen zur vollständigen Zersetzung. Hierfür werden wegen der unterschiedlichen Lagen dieser Prozesse verschiedene Mechanismen angenommen. Für **17a** erfolgt vermutlich zuerst eine Oxidation des Titanzentrums, die dann eine Ti–N-Bindungsspaltung initiiert. Bei **17d** läuft der erste Prozess wahrscheinlich am Ferrocenylrest ab.

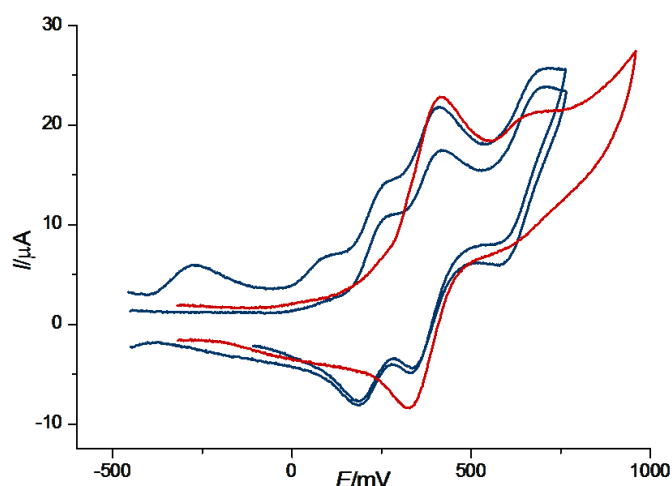


Abbildung 18. Cyclovoltammogramme bei 25 °C; Leitsalz $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF; Scanrate $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. 1. und 2. Cyclus von **17d** (blau), $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ als Produkt (rot).

Durch einen anschließenden Elektronentransfer vom Titan zur Ferrocenylgruppe, der analog bereits für $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^4\text{-FcC}_4\text{Fc})$ beschrieben wurde,⁵¹ würde dann eine ähnliche Zersetzung wie bei **17a** beginnen. Im Anschluss treten noch zwei zusätzliche (quasi-)reversible Redoxprozesse auf, von denen der zweite nach multicyclischen Messungen bestehen bleibt. Er wird dem freien $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ zugeordnet, dessen Redoxpotential bei 370 mV (in THF vs. FcH/FcH^+) liegt. Der erste scheint demnach zu einem Intermediat zu gehören, welches unter den Messbedingungen langsam $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ freisetzt.

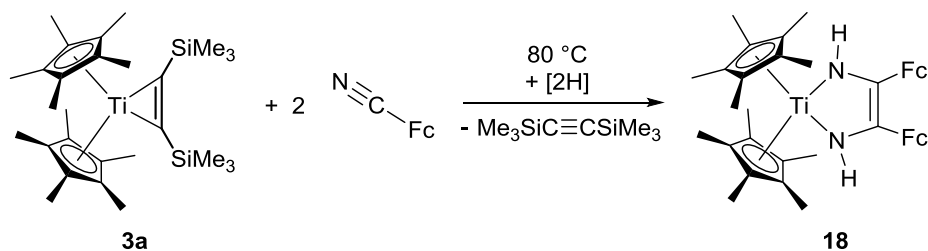
Tabelle 5. Elektrochemische Daten von **17a** und **17d**.

	17a	17d
E_1^0 / mV ($\Delta E_p / \text{mV}$)	205 ^a	-275 ^a
E_2^0 / mV ($\Delta E_p / \text{mV}$)	355 ^a	115 ^a
E_3^0 / mV ($\Delta E_p / \text{mV}$)	---	226 ^b (101)
E_4^0 / mV ($\Delta E_p / \text{mV}$)	---	373 ^b (73)
E_5^0 / mV ($\Delta E_p / \text{mV}$)	---	721 ^b

^a irreversibler Prozess; E_{pc} ^b Zersetzungsprodukt.

Zusammenfassend ist es demnach gelungen, eine Reihe der seltenen 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene herzustellen. Diese konnten in hohen Ausbeuten isoliert und zum ersten Mal kristallographisch charakterisiert werden. Die elektrochemische Untersuchung von **17d** zeigt zudem, dass die Freisetzung eines Nitrils möglich ist.

Bei der Synthese von **17d** tritt eine Besonderheit auf. Wird die Umsetzung von **3a** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ nicht bei 55 °C sondern bei 80 °C durchgeführt, bildet sich der entsprechende 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplex **18** (Schema 16).



Schema 16. **Synthese von 18 aus 3a und Fc-C \equiv N bei 80 °C.**

Die Verbindung konnte in Form roter Kristalle isoliert werden, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 19). Dies ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen **17d**, einem 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dien und **18**, einem 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopent-2-en.

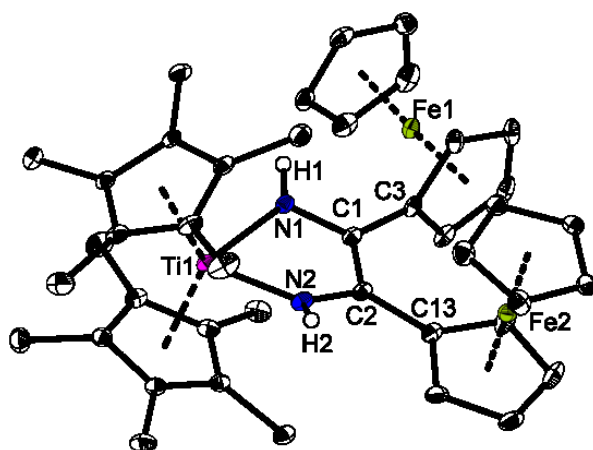


Abbildung 19. **Molekülstruktur von 18 im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome (Ausnahme H1 und H2) und des Lösungsmittelmoleküls wurde verzichtet.**

Die C–N-Bindungen sind deutlich länger als in **17d** (Tabelle 6). Im Gegensatz dazu ist die C–C-Bindung des fünfgliedrigen Ringsystems verkürzt. Zusätzlich ist der Metallacyclus entlang der N–N-Achse stärker gefaltet, was auf eine Wechselwirkung zwischen dem Metall und der π -Elektronendichte der Doppelbindung hindeutet.

In den NMR-Spektren sind durch die Protonierung der Stickstoffatome in **18** und der daraus resultierenden veränderten Bindungssituation, die Resonanzen der Cp*-Liganden und der Ferrocenylreste im Vergleich zu **17d** leicht verschoben (Tabelle 6). Der Ursprung der zusätzlichen Wasserstoffatome (H1 und H2) ist allerdings unklar. Im Gegensatz zur Reaktion von **3b** mit PhCH₂-C \equiv N (s. Kap. 2.2) konnte keine Bildung eines Deprotonierungsproduktes (in dem Fall **9**) beobachtet werden. Die Wasserstoffquelle scheint daher entweder das Lösungsmittel oder eine C–H-Aktivierung des [Cp*₂Ti]-Fragmentes, wodurch ein „tucked-in“-Komplex entstehen würde,⁵² zu sein.

Tabelle 6. Vergleich ausgewählter Bindungslängen, der Planarität und NMR-Daten von **17d** und **18**.

	17d	18
C–N / Å	1.276(2)	1.347(2)
	1.274(2)	1.362(3)
C1–C2 / Å	1.536(2)	1.410(3)
Abweichung des Ringes von der Planarität ^a / °	2.0(1)	22.3(1)
¹ H-NMR / ppm		
Cp*	1.85	1.88
Fc (C ₅ H ₅)	4.26	4.15
¹³ C-NMR / ppm		
Cp*	11.8 (C ₅ Me ₅)	12.3 (C ₅ Me ₅)
	120.1 (C ₅ Me ₅)	115.9 (C ₅ Me ₅)
Fc (C ₅ H ₅)	69.3	69.0

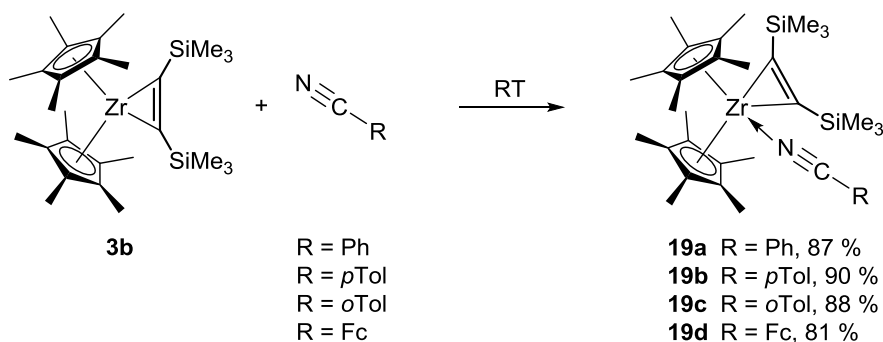
^a Winkel zwischen den durch Ti1, N1, N2 und N1, C1, C2, N2 definierten Ebenen.

Verschiedene NMR-spektroskopische Untersuchungen sollten bei der Klärung des Problems der überzähligen Wasserstoffatome helfen. Hierfür wurde die Reaktion von **3a** mit Fc-C≡N in C₆D₆ durchgeführt, ohne und mit einem Äq. Toluol. Beim Erwärmen beider Lösungen für 8 d auf 40 °C und im Anschluss für 3 d auf 60 °C bildete sich **17d**. Im Folgenden wurden die Gemische für 2 d auf 80 °C erwärmt, was zur vollständigen Umsetzung zu **18** führte. In beiden Experimenten trat keine Zersetzung von C₆D₆ und/oder Toluol auf, wodurch das Lösungsmittel als Protonenquelle ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich wurde getestet, ob **17d** in der Reaktion mit Wasserstoff **18** bildet. Tatsächlich beginnt bereits nach dem Zusatz von H₂ zu einer C₆D₆-Lösung von **17d** bei Raumtemperatur die Umwandlung zu **18**. Nach mehreren Tagen hatte sich **17d** komplett umgesetzt, allerdings entstand zusätzlich ein zweites Produkt, welches nicht näher charakterisiert werden konnte.

Die Bildungsweise ist trotz dieser Untersuchungen weiterhin unklar. Am wahrscheinlichsten ist die Bildung einer Titanhydridspezies als Zwischenstufe. Insertionen von Nitrilen in M–H-Bindungen sind bereits für verschiedene Metalle bekannt.^{33, 53} Die Produkte enthielten dann allerdings stets Imin-Liganden. Eine Kupplung zu einem 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Liganden wurde bisher nicht beobachtet. Die einzige vergleichbare Umsetzung ist die von **3b** mit PhCH₂-C≡N (s. Kap. 2.2). Dennoch ermöglichte die Bildung von **18** einen detaillierten Vergleich der seltenen 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene mit 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplexen. Somit konnte die Unterschiedlichkeit dieser Verbindungen belegt werden.

2.4.4 ... $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**)

Im Gegensatz zu den Umsetzungen von **3a** mit Arylnitrilen reagiert **3b** bereits bei Raumtemperatur mit diesen Substraten. Wie bei den Reaktionen mit $\text{Ph}_2\text{CH-C}\equiv\text{N}$ ³⁷ und $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ (s. Kap. 2.2) erfolgt eine „end-on“-Koordinierung des Nitrils zu **19a - d** (Schema 17).



Schema 17. Synthese von **19a - d** aus **3b** und Arylnitrilen.

Im Gegensatz zu **7**, dem Koordinationsprodukt von $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ an **3b** (s. Kap. 2.2), sind die Komplexe **19a - d** bei Raumtemperatur relativ stabil. Sie konnten daher in hohen Ausbeuten isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Durch die „end-on“-Koordinierung der Nitrile sind die IR-Banden der C–N-Dreifachbindungen in $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)(\text{Ph}_2\text{CH-CN})$ (im Folgenden als **[3b(Ph₂CH-CN)]** bezeichnet)³⁷ und **19a - d** gegenüber den jeweiligen freien Nitrilen zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 7. Lage der IR-Bande der C–N-Dreifachbindung vom freien Nitril und in den Komplexen.

	freies Nitril / cm^{-1}	koordiniert / cm^{-1}	$\Delta(\text{frei} - \text{koordiniert})$ / cm^{-1}
[3b(Ph₂CH-CN)] ³⁷	2240	2214	26
19a	2228	2198	30
19b	2225	2210	15
19c	2225	2144	81
19d	2222	2150 ^a	72

^a Vermessung als Nujolverreibung.

Ein Vergleich der NMR-Spektren von **[3b(Ph₂CH-CN)]**³⁷, **7** (s. Kap. 2.2) und **19a - d** mit denen des Ausgangsstoffes **3b**^{19d} zeigt, dass die typischen Signale der SiMe_3 - und der Cp^* -Gruppen nur geringfügig verschoben sind (Tabelle 8).

Tabelle 8. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von $3\text{b}^{19\text{d}}$, $[\text{3b}(\text{Ph}_2\text{CH-CN})]^{37}$, **7** und **19a - d**.

	¹ H-NMR / ppm		¹³ C-NMR / ppm	
	SiMe ₃	Cp*	SiMe ₃	Cp*
3b ^{19d}	0.19	1.76	4.0	11.8 (C ₅ Me ₅) 118.8 (C ₅ Me ₅)
[3b (Ph ₂ CH-CN)] ³⁷	0.49	1.77	4.8	12.3 (C ₅ Me ₅) 113.9 (C ₅ Me ₅)
7	0.46	1.73	4.7	12.2 (C ₅ Me ₅) 113.8 (C ₅ Me ₅)
19a	0.53	1.82	4.9	12.3 (C ₅ Me ₅) 112.6 (C ₅ Me ₅)
19b	0.56	1.84	4.9	12.0 (C ₅ Me ₅) 112.4 (C ₅ Me ₅)
19c	0.50	1.82	4.8	12.3 (C ₅ Me ₅) 113.8 (C ₅ Me ₅)
19d	0.57	1.84	5.0	12.4 (C ₅ Me ₅) 112.3 (C ₅ Me ₅)

Für den Komplex **19a** konnte eine Molekülstruktur ermittelt werden, die in Abbildung 20 dargestellt ist. Durch die „end-on“-Koordinierung des Nitrils zeigen sich keine großen Veränderungen im Metallacyclopropen (Tabelle 9). Der C–N-Abstand ist für **19a** und **[3b(Ph₂CH-CN)]** identisch und im Bereich einer Dreifachbindung. Der N–C–C-Winkel ist nahezu linear.

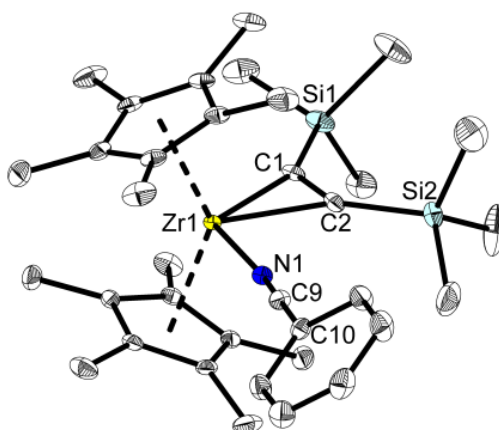
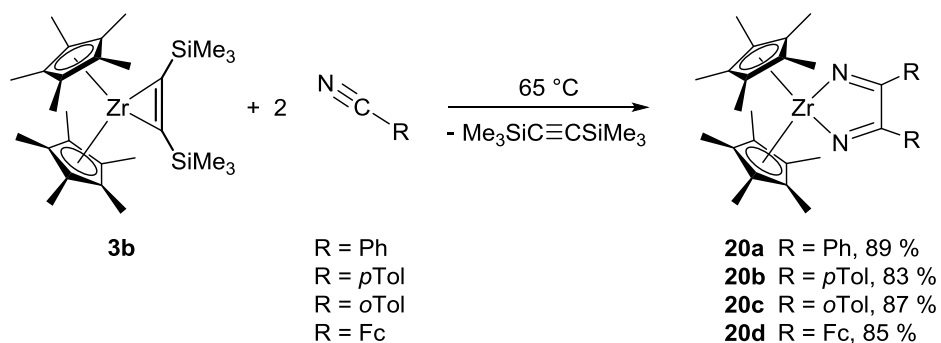


Abbildung 20. Molekülstruktur von 19a im Kristall (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 170(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome und des zweiten Moleküls der asymmetrischen Einheit wurde verzichtet.

Tabelle 9. Vergleich ausgewählter Bindungslängen von **19a** mit **3b**^{19d} und **[3b(Ph₂CH-CN)]**³⁷. (Werte des 2. Moleküls der asymmetrischen Einheit sind in eckigen Klammern angegeben.)

	C1-C2 / Å	N-C / Å	N-C-C / °
3b ^{19d}	1.320(3)	---	---
[3b(Ph₂CH-CN)] ³⁷	1.312(2)	1.147(2)	175.1(2)
19a	1.314(3)	1.152(3)	178.7(2)
	[1.306(3)]	[1.143(3)]	[176.5(2)]

Bei erhöhter Temperatur reagiert **3b** mit 2 Äq. des jeweiligen Arylnitrils, wie **3a** (s. Kap. 2.4.3), zu den 1-Zircona-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dienen **20a - d** (Schema 18). Auch diese Umsetzungen sind hochselektiv. Im Gegensatz zur *rac*-(ebthi)-substituierten Verbindung **2b** konnte keine parallel verlaufende Nitril-Nitril-C-N-Kupplung beobachtet werden (s. Kap. 2.4.2). Die Ursache hierfür liegt im größeren sterischen Anspruch des Cp*-Liganden.



Schema 18. Synthese von **20a - d** aus **3b** und verschiedenen Arylnitrilen bei erhöhter Temperatur.

Der direkte Vergleich der spektroskopischen Daten mit denen der Titankomplexe **17a - d** (s. Kap. 2.4.3) zeigt, dass die Resonanzen des Ringkohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum leicht tieffeldverschoben sind (**17a - d**: 156.4 - 161.1 ppm) bzw. im IR-Spektrum bei höheren Wellenzahlen auftreten (**17a - d**: 1523 - 1605 cm⁻¹) (Tabelle 10).

Tabelle 10. Ausgewählte ¹³C-NMR- und IR-Daten, sowie Bindungslängen von **20a - d**.

	20a	20b	20c	20d
¹³ C-NMR (C=N) / ppm	167.4	167.6	169.7	165.3
IR (C=N) / cm ⁻¹	1575	1604	1601	1580
	1642	1637	1654	1618
C-N / Å	1.267(2)	---	---	1.279(2)
	1.268(2)	---	---	1.272(2)
C-C / Å	1.558(2)	---	---	1.551(2)

Die C–N- und C–C-Abstände des fünfgliedrigen Metallacyclus in **20a** und **20d** (Abbildung 21) liegen im erwarteten Bereich. Sie sind im Vergleich zu den Titankomplexen identisch oder im Falle der C–C-Bindungen geringfügig länger. Die Unterschiede werden auf den Wechsel des Metalls von Titan auf Zirkonium zurückgeführt, der sich auf das gesamte gespannte Ringsystem auswirkt. Dies beeinflusst den C–C-Abstand scheinbar stärker als die C–N-Bindungen.

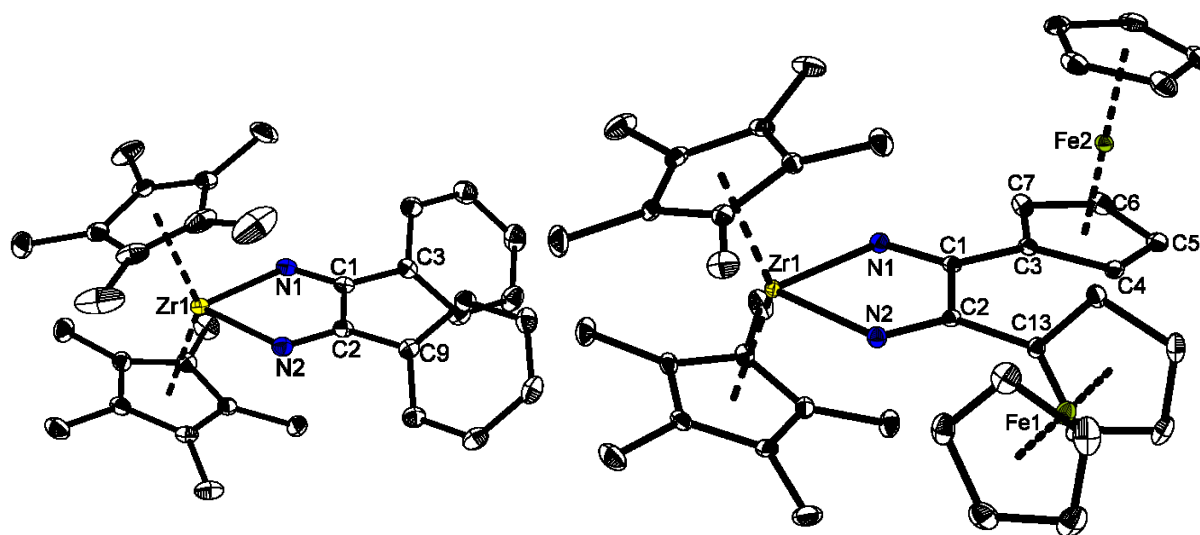


Abbildung 21. Molekülstrukturen von **20a** (links) und **20d** (rechts) (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

Wie bereits bei den anderen in dieser Arbeit diskutierten Kupplungsprodukten von ferrocenylsubstituierten Nitrilen, **11**, **12** (s. Kap. 2.3) und **17d** (s. Kap. 2.4.3), wurden auch mit **20d** im Rahmen einer Kooperation mit der AG Lang elektrochemische Messungen durchgeführt. Für eine bessere Zuordnung der einzelnen Prozesse erfolgte zusätzlich eine Untersuchung von **20b**. Die Potentiale in Bezug auf das Redoxpaar FcH/FcH^+ sind in Tabelle 11 angegeben. Die Cyclovoltammogramme sind in Abbildung 22 dargestellt.

Tabelle 11. Elektrochemische Daten von **20b** und **20d**.

	20b	20d
$E_1^{0'}/\text{mV}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)	-1166 ^a (118)	-763 ^a (74)
$E_2^{0'}/\text{mV}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)	> 50 (breit) ^b	342 ^b
$E_3^{0'}/\text{mV}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)	---	532
$E_4^{0'}/\text{mV}$ ($\Delta E_p/\text{mV}$)	---	642

^a Zersetzungsprodukt, das nach dem 1. Zyklus auftritt, ^b irreversibler Prozess; E_{pc} .

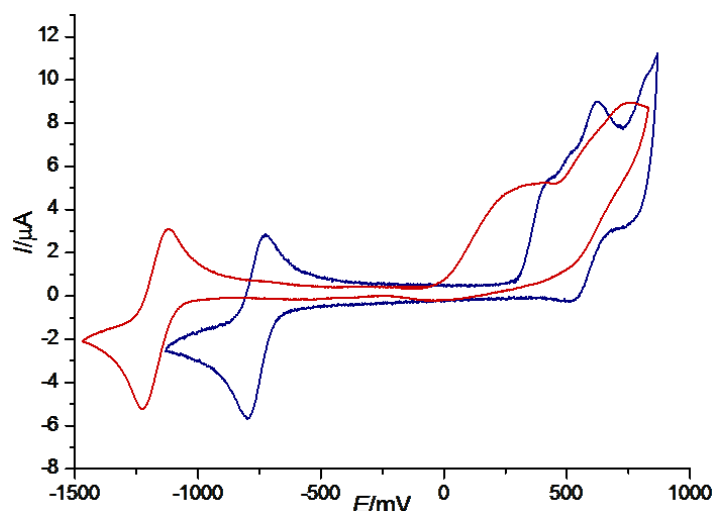


Abbildung 22. Cyclovoltammogramme bei 25 °C; Leitsalz $0.1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ $[\text{N}^{\text{t}}\text{Bu}_4][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in absolutem THF; Scanrate $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Rot: **20b**; blau: **20d**.

Für beide Substanzen wird oberhalb von 50 mV ein irreversibler Oxidationsprozess beobachtet, der zur Zersetzung der Komplexe führt. Da der Ferrocenylsubstituent **20d** stabilisiert, erfolgt dieses bei einem höheren Potential. Die beiden darauffolgenden Oxidationsprozesse stammen von Zersetzungsprodukten. Hierbei handelt es sich allerdings nicht um freigesetztes $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$, wie bei **17d**, da dessen Redoxpotential bei 370 mV (in THF vs. FcH/FcH^+) liegt. Die (quasi-)reversiblen Redoxprozesse bei unter -500 mV stammen ebenfalls von Zersetzungsprodukten. Diese enthalten vermutlich ein Zirconocenfragment und müssten aufgrund der großen Differenz der Werte von **20b** und **20d** unterschiedlich aufgebaut sein. Demnach kann auch hier lediglich festgestellt werden, dass die Verbindungen sich nach unterschiedlichen Mechanismen während der Messungen zersetzen.

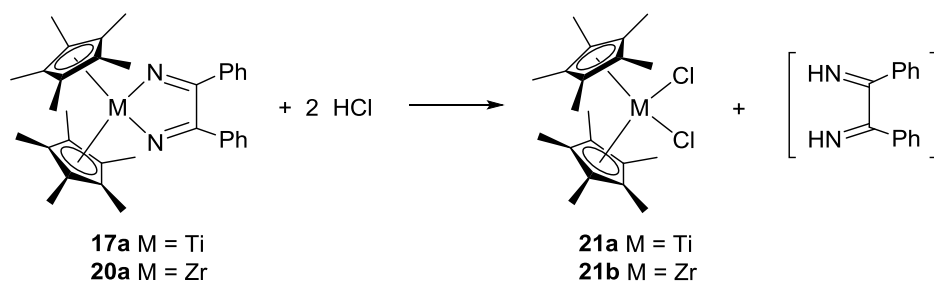
Um zu überprüfen, ob die Koordinationsprodukte **19a - d** Zwischenprodukte in der Bildung von **20a - d** sind, wurde eine C_6D_6 -Lösung von **19a** für 14 d auf 65 °C erwärmt. Die Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, gemessen vor und nach dem Erhitzen, zeigte, dass sich **19a** komplett zu **20a**, **3b** und freiem $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ umgesetzt hat. Es besteht die Möglichkeit, dass die Bildung von **20a** einem assoziativen Mechanismus folgt, wie er bereits für **12** (s. Kap. 2.3) beschrieben wurde. Die Synthese der analogen Titanverbindungen **17a - d** (s. Kap. 2.4.3) verläuft, aufgrund des kleineren Zentralatoms, vermutlich eher dissoziativ. Allerdings kann im Falle des Zirkoniumkomplexes nicht ausgeschlossen werden, dass durch das Erwärmen im ersten Schritt das Nitril freigesetzt, **3b** generiert und dann ebenfalls ein dissoziativer Reaktionsweg durchlaufen wird.

2.5 Reaktionen der arylsubstituierten 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene

Aufgrund der Seltenheit der 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene ist nicht nur ihre Struktur und Synthese von besonderem Interesse sondern auch ihre Reaktivität gegenüber anderen Verbindungen.

2.5.1 Reaktionen mit HCl

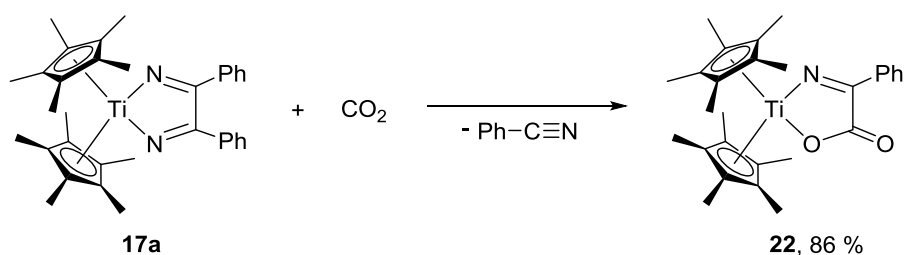
Zunächst werden die Reaktionen von **17a** und **20a** mit HCl getestet. Es ist bekannt, dass Diiminbrücken, die durch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung an $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ -Komplexen entstanden sind, auf diese Weise abgespalten und isoliert werden konnten.^{24c} Auch bei den hier beschriebenen Umsetzungen erfolgt wahrscheinlich eine Freisetzung des entsprechenden Diimins (Schema 19). Dieses ist allerdings bei Raumtemperatur nicht stabil und zerfällt.⁵⁴ Die entsprechenden Metallocendichloride **21a** und **21b** konnten isoliert werden, was die NMR-Spektren belegen.



Schema 19. Reaktion von **17a** und **20a** mit HCl.

2.5.2 Reaktionen mit CO₂

Die Umsetzungen von **17a** und **20a** mit CO₂ verlaufen unterschiedlich. Für die Zirkoniumverbindung wurde die Bildung eines Gemisches beobachtet. Im Gegensatz hierzu reagierte der Titankomplex hochselektiv. Nach der Eliminierung eines Nitrils erfolgte eine Kupplung des verbliebenen Nitrils mit CO₂ zu **22** (Schema 20). Eine vergleichbare Reaktion an Metallkomplexen wurde bisher nur selten beobachtet.⁵⁵



Schema 20. Reaktion von **17a** mit CO₂ zu **22**.

Die Verbindung **22** wurde in hohen Ausbeuten isoliert. Leider bildeten sich auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus *n*-Hexan nur Kristalle mangelnder Qualität, sodass mittels Röntgenkristallstrukturanalyse lediglich das Strukturmotiv bestätigt werden konnte (Abbildung 23). Dieses zeigt, dass ein fünfgliedriger Metallacyclus bestehend aus Ti1, N1, C2, C1 und O1 entstanden ist. Im Vergleich zu **17a** hat sich im ^{13}C -NMR-Spektrum das Signal von C2 in **22** nur leicht von 158.8 zu 157.0 ppm ($\text{C}=\text{N}$) verschoben. Die Resonanz von C1 tritt bei 166.1 ppm auf. Die verbliebene C–O-Doppelbindung zeigt im IR-Spektrum eine deutliche Bande bei 1654 cm^{-1} .

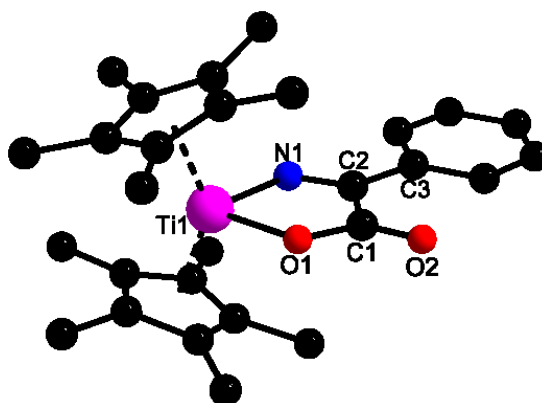
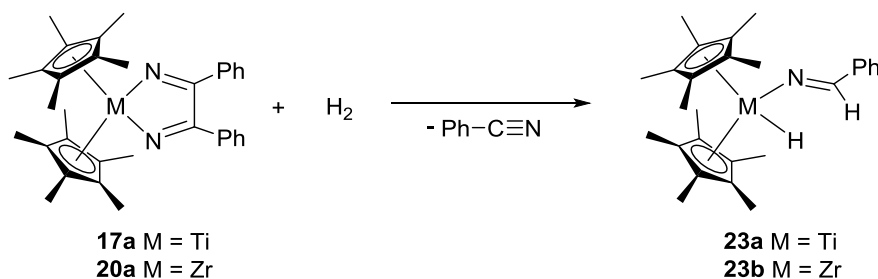


Abbildung 23. Strukturmotiv von **22** (Kugel-Stab-Modell). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

2.5.3 Reaktionen mit H_2

In den Umsetzungen von **17a** und **20a** mit H_2 werden ebenfalls Austauschreaktionen beobachtet. Für die Titanverbindung erfolgt diese erst beim Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 65 °C für 3 d unter Bildung von **23a** (Schema 21). Im Falle des Zirkoniumkomplexes tritt die Reaktion zu **23b** bereits bei Raumtemperatur auf.

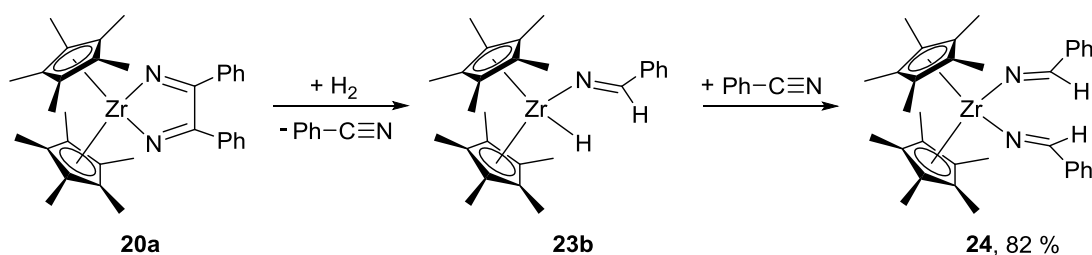


Schema 21. Reaktion von **17a** und **20a** mit H_2 zu **23a** und **23b**.

Wie bei der Umsetzung von **17a** mit CO_2 (s. Kap. 2.5.2) wird eines der Nitrile freigesetzt und zwei Wasserstoffatome werden durch heterolytische Wasserstoffspaltung aufgenommen. Eines befindet sich als Hydrid am Metall, das zweite am Kohlenstoffatom der ursprünglichen

Nitrilfunktion. Die entsprechenden Signale des Hydrids treten bei 2.06 ppm für Titan und bei 4.86 ppm für Zirkonium auf. Die Resonanzen der neugebildeten CH-Gruppen zeigen sich als Dubletts bei 8.79 (**23a**) bzw. 9.21 ppm (**23b**). Diese sind im gleichen Bereich wie bei den anderen Hydridspezies, die durch die Umsetzung von Nitril-Nitril-C-C-Kupplungsprodukten mit H₂ entstanden sind. Dazu zählen die *rac*-(ebthi)Ti-Verbindung **13b** (s. Kap. 2.4.1) und der von Wolczanski beschriebene Komplex Cp*₂Zr(H)(N=CH*p*Tol).³³

Eine vollständige Charakterisierung konnte weder für **23a** noch für **23b** erfolgen. Während **23a** beim Versuch das bei der Synthese freigesetzte Nitril zu entfernen zerfällt, beginnt die Zirkoniumverbindung **23b** bereits innerhalb von 12 h bei Raumtemperatur weiter zu **24** zu reagieren (Schema 22). Im Gegensatz zu **23b** zeigt die symmetrische Verbindung **24** für die neugebildeten CH-Gruppen ein Singulett im ¹H-NMR-Spektrum bei 9.66 ppm. Nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 65 °C für 3 d liegt nur noch **24** vor, das als orangefarbenes Öl isoliert wurde. Für dessen Bildung insertiert das im ersten Schritt freigesetzte Nitril in die M-H-Bindung von **23b**, wodurch ein zweiter Iminligand entsteht.

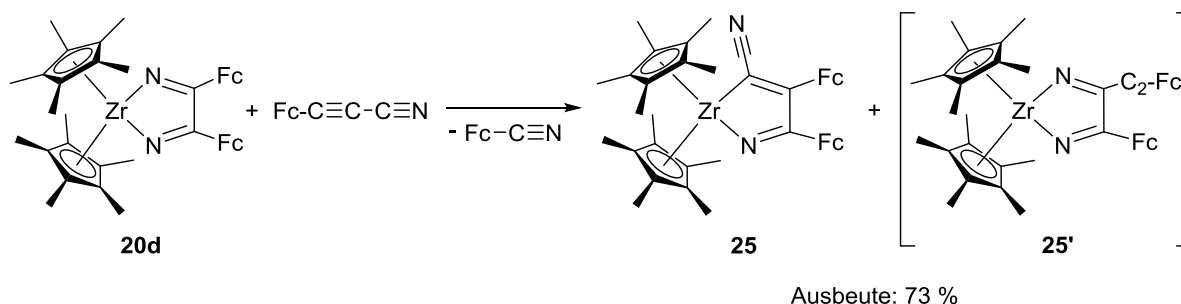


Schema 22. Reaktion von **20a** mit H₂ unter Bildung von **24** mit **23b** als Zwischenstufe.

Analoge Reaktionen wurden bereits für verschiedene Metalle beobachtet.^{33, 53} Im Falle der Titanverbindung führte eine Erhöhung der Temperatur auf 80 °C nicht zu einer vergleichbaren Insertion. Dieses Verhalten wird erneut durch die unterschiedliche Größe der Zentralatome erklärt. Der erste Schritt der Insertion wäre eine „end-on“-Koordinierung des Nitrils an das Metall, die bei dem Titankomplex unterbleibt.

2.5.4 Reaktion mit Fc-C≡C-C≡N

Die Reaktion mit Fc-C≡C-C≡N wurde lediglich für **20d** untersucht. Wie bei den anderen Umsetzungen reagierten die beiden Substanzen im 1 : 1-Verhältnis miteinander unter Austausch eines Nitrils. Es wurde selektiv nur ein Produkt gebildet, wobei sowohl eine Nitril-Alkin-C-C-Kupplung zu **25** (Schema 23) als auch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung zu **25'** möglich wäre.



Schema 23. Reaktion von **20d** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ zu **25** und / oder **25'**.

Von diesem Produkt konnten leider keine Kristalle erhalten werden um zu klären, welche Kupplung auftrat. Daher wurde ein Vergleich der ^{13}C -NMR- und IR-Daten mit denen von **12** (s. Kap. 2.3) und den freien Nitrilen $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ und $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ vorgenommen (Tabelle 12).

Tabelle 12. Vergleich der ^{13}C -NMR- und IR-Daten mit **12**, $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ und $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$.

	$\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ in C_6D_6	$\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ in $\text{THF-}d_8$	12 ^a in $\text{THF-}d_8$	Produkt in C_6D_6
^{13}C -NMR / ppm				
$\text{C}\equiv\text{N}$	119.6	106.1	137.6 ^b	123.9
$\text{C}\equiv\text{C}$	---	59.8 / 86.0	82.4 / 89.7 ^b	---
$\text{C}=\text{N}$	---	---	146.1 ^b	167.1 od. 167.2
$\text{C}=\text{C}$	---	---	163.7 ^b / 168.3	167.1 od. 167.2 / 169.5
IR / cm^{-1}				
$\text{C}\equiv\text{N}$	2222	2249 ⁴⁴	2114	2136
$\text{C}\equiv\text{C}$	---	2142 ⁴⁴	2196	---

^a Ausbildung eines Gleichgewichtes in Lösung, aufgeführt sind die Daten der Hauptkomponente; ^b festgelegt durch den Vergleich mit **11** (s. Kap. 2.3).

Bei der Bildung von **25'** würde die Alkineinheit des $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ intakt bleiben und die Nitrileinheit verändert werden. Wie bei **12** müssten dann im ^{13}C -NMR-Spektrum Resonanzen zwischen 80 und 90 ppm für die C–C-Dreifachbindung und bei etwa 146 ppm für die C–N-Doppelbindung auftreten. In diesen Bereichen konnten im entsprechenden Produktspektrum der Reaktion von **20d** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ keine Signale beobachtet werden.

Im Nitril-Alkin-C–C-Kupplungsprodukt **25** würde die Nitrileinheit intakt bleiben und die Alkinfunktion verändert werden. Die entsprechenden Resonanzen der C–C-Doppelbindung treten im Bereich zwischen 165 - 170 ppm auf. Das Signal der intakten C–N-Dreifachbindung befindet sich für **25** bei einem deutlich niedrigeren Wert, als bei **12**, was vermutlich mit der Dimerisierung von **12** zusammenhängt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der zu **12** analogen

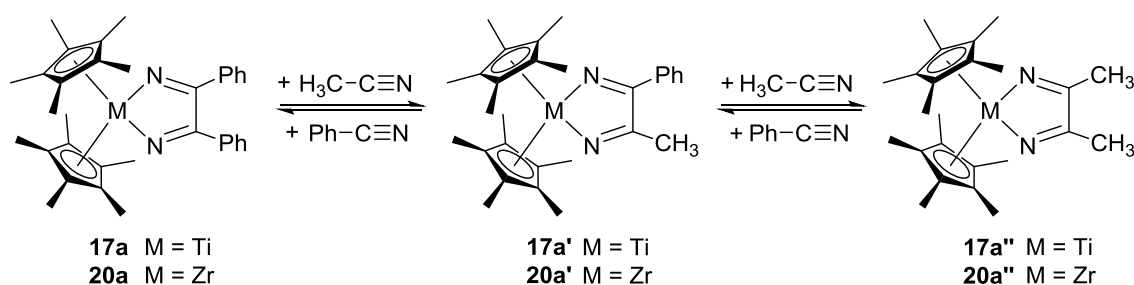
Titanverbindung **11** (s. Kap. 2.3) ist diese Resonanz ebenfalls schwächer verschoben (123.6 ppm).

Im IR-Spektrum wurde eine Bande bei 2136 cm^{-1} beobachtet, die nach einem Vergleich mit den Spektren von **11** und **12** ebenfalls der C–N-Dreifachbindung zugeordnet wird.

Diese Vergleiche belegen, dass nach der Freisetzung von $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ eine hochselektive Alkin-Nitril-C–C-Kupplung unter Bildung von **25** eintrat. Es ist durchaus bemerkenswert, dass der Komplex **25'** nicht einmal als Nebenprodukt erhalten wurde.

2.5.5 Reaktionen mit $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$

Die Reaktionen von **17a** und **20a** mit $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ verlaufen für beide Komplexe gleich. Ähnlich wie in den Umsetzungen mit CO_2 , H_2 oder $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ erfolgt ein Austausch eines Nitrils. Allerdings bilden sich nicht nur die gemischten Verbindungen **17a'** und **20a'**. Sie liegen im Gleichgewicht mit den beiden symmetrischen Komplexen **17a/17a''** bzw. **20a/20a''** vor (Schema 24). Die Hauptkomponente ist allerdings in beiden Fällen das gemischte Produkt.



Schema 24. Austauschreaktion von **17a** und **20a** mit $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ zu den Verbindungen **17a'** und **20a'** sowie **17a''** und **20a''**.

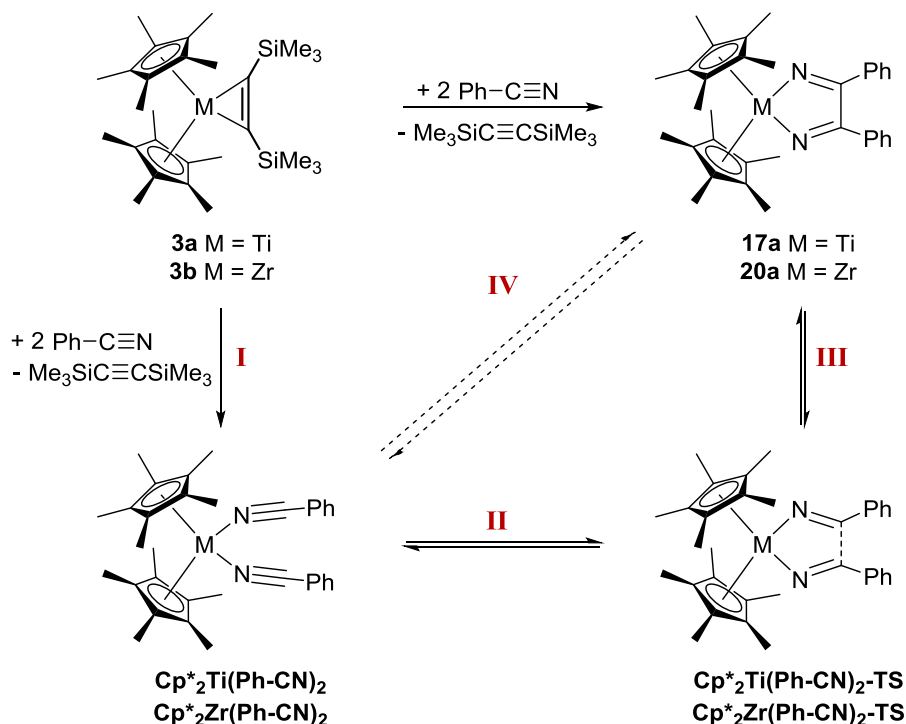
Diese Austauschreaktion eröffnet somit die Möglichkeit, die 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene **17a''** und **20a''** zu erhalten, die durch eine direkte Umsetzung der Metallocen-Alkinkomplexe **3a** und **3b** mit $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, wie in Kapitel 2.2 beschrieben, nicht zugänglich sind. Verschiedene Versuche die gewünschten Komplexe **17a''** und **20a''** durch Beeinflussung des Gleichgewichts anzureichern und zu isolieren, scheiterten allerdings bisher.

2.5.6 Quantenmechanische Berechnungen

Um ein besseres Verständnis über die Reaktionen von **3a** und **3b** mit Nitrilen, als auch über die Reaktivität der 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene zu erhalten, wurden DFT-Untersuchungen zu den energetischen Veränderungen während der Synthese und den Gleichgewichtseinstellungen in den Umsetzungen mit $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ erstellt. Diese sind für **3a**

und **3b** sowie für Ph-C≡N und CH₃-C≡N unter Einbeziehung der Realgrößen der Moleküle auf BP86-Niveau mit dem TZVP-Basissatz für Nichtmetallelemente und dem Pseudopotentialbasissatz LANL2DZ für die Schweratome Titan und Zirkonium durchgeführt worden. Es zeigte sich eine exzellente Übereinstimmung der berechneten Strukturparameter für **3a** und **3b** mit den Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse.

Die freie Reaktionsenergie für die gesamte Reaktion von **3a** zu **17a** beträgt -22.5 kcal·mol⁻¹ und von **3b** zu **20a** -21.8 kcal·mol⁻¹ (Schema 25). Der erste Schritt (**I**), die Substitution des Me₃SiC≡CSiMe₃ in **3a** und **3b** durch zwei Ph-C≡N-Moleküle unter Bildung der Dinitrilkomplexe Cp*₂M(Ph-CN)₂ (M = Ti, Zr) ist stark exergonisch. Die Reaktionsenergien betragen 20.9 und 18.2 kcal·mol⁻¹, womit deren thermodynamische Wahrscheinlichkeit gegeben ist.



Schema 25. Berechneter Reaktionsweg von **3a** / **3b** zu **17a** / **20a**.

Für die nachfolgende Kupplung (**II**) der beiden „end-on“-koordinierten Nitrile wurden die Übergangszustände Cp*₂M(Ph-CN)₂-TS (M = Ti, Zr) ermittelt. Die Energiebarrieren hierfür liegen bei 10.3 kcal·mol⁻¹ für M = Ti und 9.6 kcal·mol⁻¹ für M = Zr. Die anschließende Bildung von **17a** ist mit -1.6 kcal·mol⁻¹ und die von **20a** mit -3.6 kcal·mol⁻¹ exergonisch (**III**). Für die Rückreaktion von **17a** und **20a** zu den Dinitrilkomplexen Cp*₂M(Ph-CN)₂ (**IV**) liegen die Energiebarrieren bei 11.9 kcal·mol⁻¹ für M = Ti bzw. 12.2 kcal·mol⁻¹ für M = Zr. Diese sehr niedrigen Werte belegen die thermodynamische Wahrscheinlichkeit dieser Rückreaktion

als auch die Existenz eines Gleichgewichtes zwischen **17a** bzw. **20a** mit dem entsprechenden Dinitrilkomplex.

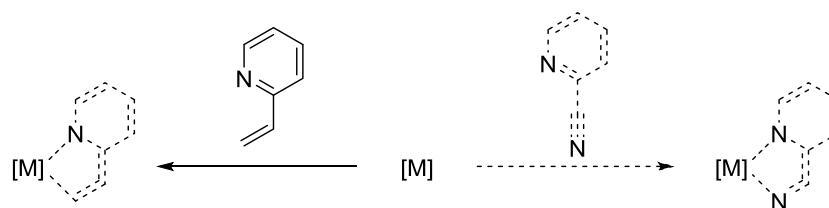
Ein derartiges Gleichgewicht würde einerseits die verlängerte $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Bindung innerhalb der fünfgliedrigen Metallacyclen erklären, als auch die verschiedenen beobachteten Austauschreaktionen. Allerdings ist die Wahrscheinlichkeit sehr groß, dass die eigentliche Reaktion an den Dinitrilkomplexen stattfindet und nicht an den isolierten Kupplungsprodukten. Ein solches Verhalten wurde auch für 1-Metalla-cyclopenta-2,4-diene von Gruppe 4 Metallocenen postuliert.^{31, 56} So konnte die Freisetzung eines Alkins und die Reaktion des *in situ* generierten Metallacyclopropens mit $CH_3-C\equiv N$ zu einem 1-Metalla-2-aza-cyclopenta-2,4-dien von Erker et al. beobachtet werden.³¹ Des Weiteren wurden bei Verwendung von unsymmetrischen Alkinen, durch die Einstellung eines Gleichgewichts mit den Dialkinkomplexen, die entsprechenden symmetrischen und unsymmetrischen 1-Metalla-cyclopenta-2,4-diene erhalten. Die Nitril-Nitril-C-C-Kupplungsprodukte **17a** und **20a** verhielten sich ähnlich in der Reaktion mit $CH_3-C\equiv N$. Die hierzu angefertigten Berechnungen bestätigten die Ausbildung von Gleichgewichten. Die Änderungen der freien Energie sind sehr gering und betragen von **17a** zu dem gemischten Produkt **17a'** nur $-1.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, sowie von **17a'** zu dem symmetrischen **17a''** $-2.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Falle der Zirkoniumkomplexe liegen diese Energieänderungen bei $-1.4 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ von **20a** zu **20a'** bzw. $-0.9 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ von **20a'** zu **20a''**.

Zusammenfassend verlaufen die Reaktionen der 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene in den meisten Fällen hochselektiv und bei geringem Energie- und Zeitaufwand. In Übereinstimmung mit den analogen Kupplungsprodukten von zwei Alkinen, den 1-Metalla-cyclopenta-2,4-dienen, sind vor allem Austauschreaktionen bevorzugt, bei denen ein Nitril durch ein anderes Substrat ersetzt wird. Dieses Verhalten konnte durch quantenmechanische Berechnungen verdeutlicht werden, die eine Gleichgewichtseinstellung zu den Dinitrilkomplexen vermuten lassen.

2.6 Reaktionen mit Cyanopyridinen

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse von Umsetzungen der Metallocen-Alkinkomplexe mit verschiedenen Nitrilen sollten nun Cyanopyridine getestet werden. Im Gegensatz zu den Arylnitrilen verfügen diese, durch das Stickstoffatom im Pyridinring, über eine zusätzliche Funktionalität im Molekül. Diese sollte, wie bereits bei der Verwendung des ferrocenylsubstituierten Propinnitrils $Fc-C\equiv C-C\equiv N$ (s. Kap. 2.3), zu anderen Reaktionen und Produkten führen. Die Umsetzungen von Gruppe 4 Metallocenen mit 2-Vinylpyridin zeigten,

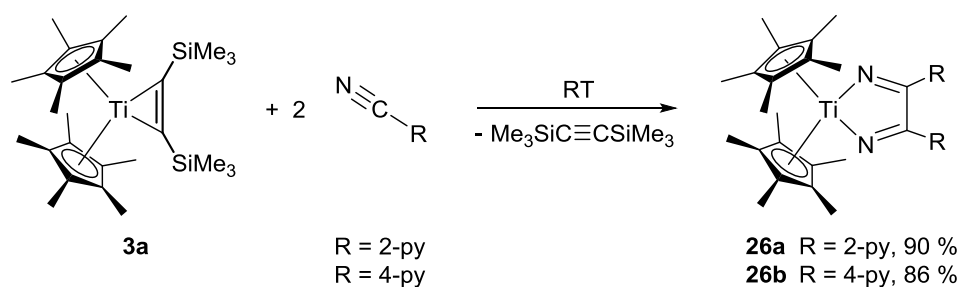
dass eine zusätzliche Koordinierung des Ringstickstoffatoms an das Metall unter Einbeziehung der Doppelbindung des Vinylsystems möglich ist (Schema 26).⁵⁷ Hierbei erfolgt eine Dearomatisierung des cyclischen Systems.



Schema 26. Darstellung der Reaktionen mit 2-Vinylpyridin (links) und 2-Cyanopyridin (rechts).

Eine analoge Reaktion mit dem 2-Cyanopyridin könnte zu ringgespannten Komplexen führen, wie sie beispielhaft in Schema 26 dargestellt sind. Das pyridylsubstituierte Nitril würde demnach als „Hetero-Enin“ reagieren, wobei für die entsprechenden rein-kohlenstoffhaltigen Enine die Bildung von Metallacycloallenen (1-Metalla-cyclopenta-2,3-diene) bereits bekannt ist.⁵⁸

Die Umsetzungen von **3a** mit 2-Cyanopyridin und 4-Cyanopyridin zeigten jedoch, dass in Übereinstimmung mit den Arylnitrilen (s. Kap. 2.4.3) eine hochselektive Nitril-Nitril-C-C-Kupplung zu **26a** und **26b** abläuft (Schema 27). Auch hier konnte keine C-N- oder N-N-Kupplung beobachtet werden. Die Bildung der Komplexe **26a** und **26b** erfolgte unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie, sodass auch bei einem 1 : 1-Verhältnis nicht die gewünschte Verbindung entstand.



Schema 27. Synthese von **26a** und **26b** aus **3a** und Cyanopyridinen.

Dennoch sind **26a** und **26b** zwei weitere Beispiele für die sehr seltenen 1-Titana-2,5-diazacyclopenta-2,4-diene und ihre Isolierung und Charakterisierung ermöglicht eine Aussage zum Einfluss der Substituenten R auf das Ringsystem. Hierfür wurden die Lagen der typischen Resonanzen im ¹³C-NMR- und im IR-Spektrum mit denen von **17a - d** (s. Kap. 2.4.3) verglichen. Die entsprechenden Daten von **26a** und **26b** sowie exemplarisch von **17a** und **17b** sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Es zeigt sich, dass die Signale mit denen der arylsubstituierten Komplexe **17a - d** übereinstimmen. Sie sind damit im Vergleich zu *rac*-(ebthi)Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (**13**, s. Kap. 2.4.1), aufgrund des Wechsels des Cp-Liganden zu Cp*, ebenfalls leicht hochfeld- bzw. zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Tabelle 13. Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR- und IR-Daten, sowie Bindungslängen von **26a** und **26b** mit **17a** und **17b**. (Werte des 2. Moleküls der asymmetrischen Einheit sind in eckigen Klammern angegeben.)

	26a	26b	17a	17b
^{13}C -NMR (C=N) / ppm	160.3	155.1	158.8	159.0
IR (C=N) / cm^{-1}	1560	1538	1528	1523
	1581	1590	1591	1605
C–N / Å	1.274(2)	1.272(2) [1.276(2)]	1.274(2)	1.276(2)
	1.271(2)	1.273(2) [1.273(2)]	1.276(2)	1.278(2)
C1–C2 / Å	1.531(2)	1.528(2) [1.530(2)]	1.540(2)	1.537(2)

Da es gelang sowohl für **26a** als auch für **26b** Kristalle zu isolieren, die für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 24), konnten auch die Bindungslängen mit denen der arylsubstituierten Verbindungen **17a**, **17b** und **17d** verglichen werden (Tabelle 13, exemplarischer Vergleich zu **17a** und **17b**). Die verlängerten $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{--C}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindungen der fünfgliedrigen Metallacyclen sind in **26a** und **26b** geringfügig kürzer als in den Vergleichskomplexen, während die C–N-Abstände vergleichbar sind. Demnach besitzt der Substituent R nahezu keinen Einfluss auf das Ringsystem.

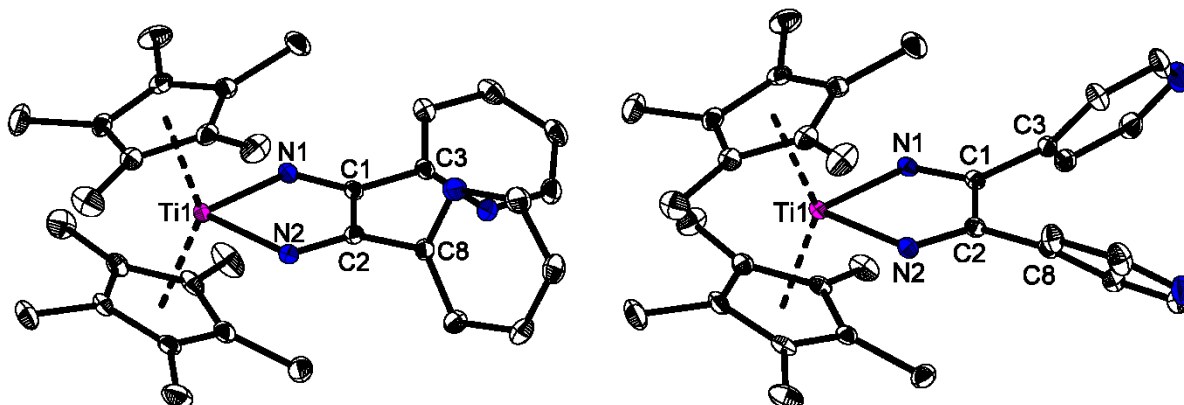
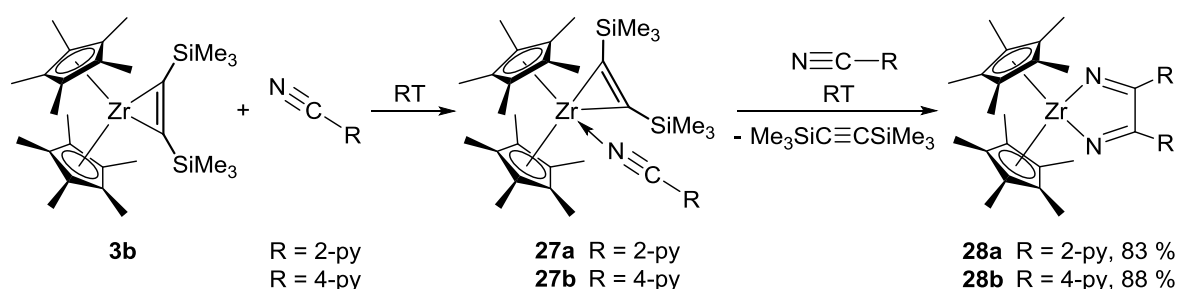


Abbildung 24. Molekülstrukturen von **26a** (links) und **26b** (rechts) im Kristall. (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome, sowie im Falle von **26b** auf das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit, wurde verzichtet.

Bei der Synthese von **26a** und **26b** zeigt sich hingegen durchaus ein Unterschied zu den arylsubstituierten Komplexen. Im Gegensatz zu **17a - d** bilden sich **26a** und **26b** bereits bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden und nicht erst beim Erwärmen für mehrere Tage. Eine Begründung hierfür liegt sehr wahrscheinlich im unterschiedlichen Rest R. Sowohl für die Umsetzung mit den Arylnitrilen als auch mit den Cyanopyridinen wird ein dissoziativer Reaktionsmechanismus angenommen. Der erste Schritt ist dabei die Eliminierung des Alkins, gefolgt von der Koordinierung des Nitrils an das Metallzentrum. Aufgrund des zusätzlichen Stickstoffatoms im Pyridinring kann nun die Bildung eines Komplexes, wie in Schema 26 (rechts) dargestellt, als Zwischenstufe erfolgen. Diese wäre für die Arylnitrile nicht möglich und verursacht vermutlich die längeren Reaktionszeiten und höheren Temperaturen.

Die Reaktionen der Zirkoniumverbindung **3b** mit Cyanopyridinen verlaufen ebenfalls wie bei denen mit Arylnitrilen (Schema 28). Im ersten Schritt bilden sich durch eine „end-on“-Koordinierung des Nitrils **27a** und **27b**.



Schema 28. Synthese von **27a** und **27b**, sowie **28a** und **28b** aus **3b** und Cyanopyridinen.

Im Gegensatz zu den arylsubstituierten Komplexen **19a - d** (s. Kap. 2.4.4) unterliegen diese bei Raumtemperatur bereits Folgereaktionen. Sie konnten daher, wie $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{PhCH}_2\text{-CN})$ (**7**, s. Kap. 2.2), nur durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. Die Verschiebungen der Signale der Alkin- und der Nitrileinheit sind im Vergleich zu den Ausgangsstoffen auch hier relativ gering, womit ein Einfluss des Restes R auf die Struktur der Komplexe ausgeschlossen wird.

Die Folgereaktionen zu den Kupplungsprodukten **28a** und **28b** treten in Übereinstimmung mit den Titanverbindungen **26a** und **26b** bereits bei Raumtemperatur und nicht erst beim Erwärmen auf. Dies könnte ebenfalls mit der intermediären Bildung eines Komplexes zusammenhängen, wie er in Schema 26 rechts dargestellt ist. Die Reaktionen sind, wie bei der Synthese der anderen 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene (s. Kap. 2.4) hochselektiv und es konnte keine Nitril-Nitril-C-N- oder -N-N-Kupplung beobachtet werden.

Auch in diesem Fall ermöglicht die Isolierung von **28a** und **28b** einen Vergleich mit den arylsubstituierten Verbindungen **20a - d** (s. Kap. 2.4.4) in Hinsicht auf einen Einfluss des

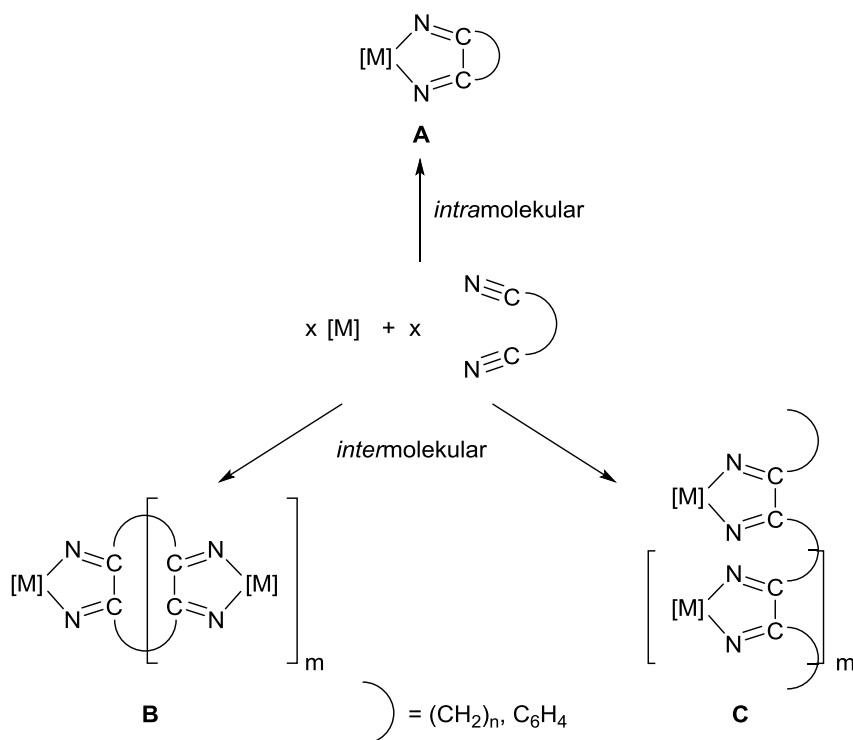
Restes R. Es zeigt sich allerdings, dass die typischen Signale des fünfgliedrigen Ringsystems im ^{13}C -NMR- und im IR-Spektrum im gleichen Bereich liegen wie für **20a - d** (Tabelle 14, exemplarischer Vergleich zu **20a** und **20b**). Damit wirken sich die Unterschiede im Rest R erneut lediglich auf die Synthese aus. Eine zusätzliche Koordinierung des Ringstickstoffatoms kann demnach bisher nur bei der Bildung eines möglichen Intermediats diskutiert werden.

Tabelle 14. Vergleich ausgewählter ^{13}C -NMR- und IR-Daten von **28a** und **28b** mit **20a** und **20b**.

	28a	28b	20a	20b
^{13}C -NMR (C=N) / ppm	168.3	163.6	167.4	167.6
IR (C=N) / cm^{-1}	1583	1589	1575	1604
	1654	1637	1642	1637

2.7 Reaktionen mit Dicyanoverbindungen

Da vor allem die Umsetzungen der Metallocen-Alkinkomplexe **3a** und **3b** mit den verschiedenen Arylnitrilen und den Cyanopyridinen hochselektiv verliefen, war es nun von Interesse, wie sich die Erhöhung der Anzahl der Nitrilfunktionen im Substrat auf diese Reaktionen auswirkt. Vorstellbar sind hierbei *intramolekulare* Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen (**A**, Schema 29) und *intermolekulare*, die zur Bildung von Ringen (**B**) oder Ketten (**C**) führen können.



Schema 29. Mögliche Produkte von Nitril-Nitril-C-C-Kupplungsreaktionen mit Dicyanoverbindungen.

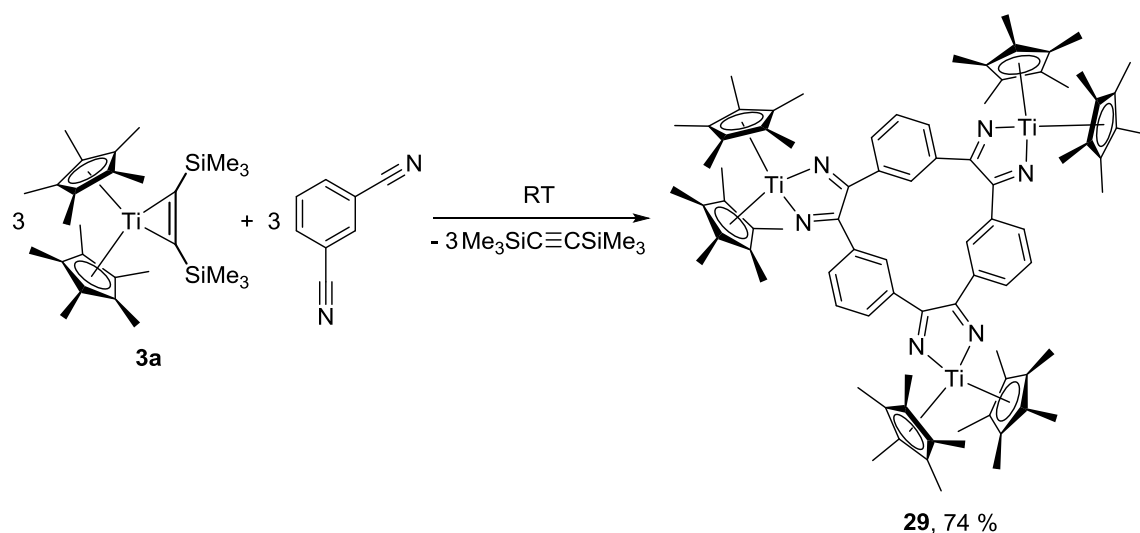
Von großer Bedeutung wären vor allem die *intermolekularen* Kupplungen, da sie eine Möglichkeit zur Synthese supramolekularer Strukturen darstellen. Es wurden bereits verschiedene Möglichkeiten entwickelt derartige Makromoleküle zu erhalten. Allerdings gibt es nur wenige Beispiele mit frühen Übergangsmetallen, bei denen *in situ* $[\text{Cp}^*_2\text{M}]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) generiert wird. Beispielsweise beschrieben Beckhaus et al. die Möglichkeit $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$ oder $[(^i\text{BuCp})_2\text{Ti}]$ durch verbrückende neutrale bi- oder multifunktionale aromatische Heterocyclen zu komplexieren.⁵⁹ Eine andere Vorgehensweise, ebenfalls von Beckhaus et al., beinhaltet eine Dehydroaromatisierung auf die eine selektive C–C-Kupplung folgt.⁶⁰ Eine reversible oxidative Kupplung von Diinen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{X})-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ ($\text{X} = (\text{C}_6\text{H}_4)_n$ ($n = 1, 2, \dots$), 2,2'-bipy, ...), die als bifunktionale Substrate fungieren, wurde von Don Tilley et al. untersucht.⁶¹ Der letzte Fall ist eine Weiterentwicklung der Kupplung von Alkinen zu 1-Metalla-cyclopenta-2,4-dienen. Diese verläuft wie die in dieser Arbeit bereits beschriebenen Reaktionen mit Arylnitrilen und Cyanopyridinen an den Cp^* -substituierten Komplexen **3a** und **3b**.

2.7.1 Umsetzungen mit Dicyanobenzolen

Von Gruppe 4 Metallen wurden bisher bereits Umsetzungen mit 1,2-Dicyanobenzol durchgeführt. Die Reaktion mit Cp_2TiCl_2 ergab kationische Komplexe, bei denen zwei Substratmoleküle über je eine der Nitrileinheiten an das Metall koordiniert waren.⁶² Stabilisiert wird das System durch geeignete Lewis-Säuren. Ebenfalls bekannt sind C–N-Kupplungsreaktionen von 1,2-Dicyanobenzol an TiCl_4 zu Phthalocyanin-Komplexen.⁶³ Die Umsetzungen von **3a** und **3b** mit diesem Substrat führten lediglich zur Bildung von Gemischen, die nicht getrennt werden konnten. Hinweise auf die obengenannten Produkttypen gab es nicht. Dies hängt vermutlich mit dem sterischen Anspruch der Cp^* -Liganden zusammen.

Die Änderung der Position der zweiten Nitrileinheit am Benzolring führte allerdings zur Isolierung definierter Produkte. In der Reaktion von **3a** mit 1,3-Dicyanobenzol erfolgte eine hochselektive Nitril-Nitril-C–C-Kupplung zu **29**, wie sie bereits mit den Arylnitrilen (s. Kap. 2.4) und den Cyanopyridinen (s. Kap. 2.6) beobachtet wurde (Schema 30).

Vergleichbar mit den Reaktionen von Diinen⁶¹ kommt es durch die Bifunktionalität des Substrates zur Ausbildung eines Makromoleküls. Die Kupplung verläuft *intermolekular* und bildet ein cyclisches System (**B**, Schema 29). Dieses besteht aus drei $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Einheiten und drei vorherigen 1,3-Dicyanobenzolen, wie die Molekülstruktur zeigt (Abbildung 25). Die Bevorzugung dieses trinuklearen Systems ist durchaus bemerkenswert.



Schema 30. **Synthese von 29 aus 3a und 1,3-Dicyanobenzol.**

In Übereinstimmung zu den mononuklearen Strukturen **17a**, **17b**, **17d** (s. Kap. 2.4.3), **26a** und **26b** (s. Kap. 2.6) liegen die C–N-Abstände im Bereich von Doppelbindungen (Tabelle 15, exemplarischer Vergleich zu **17a** und **26a**).

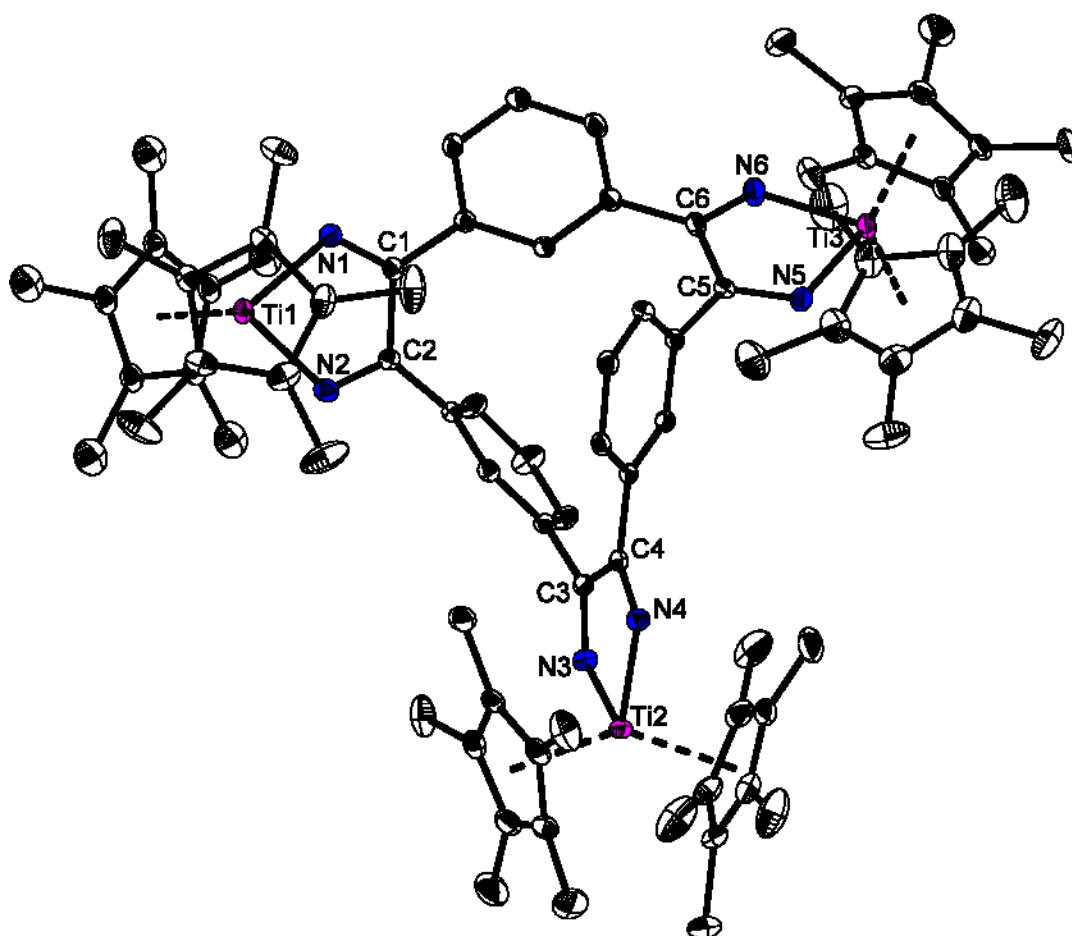


Abbildung 25. **Molekülstruktur von 29 im Kristall. (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.**

Die neugebildeten C–C-Bindungen entsprechen verlängerten C_{sp^2} – C_{sp^2} -Einfachbindungen. Hierbei fällt auf, dass die Aufweitung der C–C-Abstände weniger ausgeprägt ist als in den mononuklearen Verbindungen. Dies ist möglicherweise auf Spannungen im trinuklearen Ringsystem zurückzuführen.

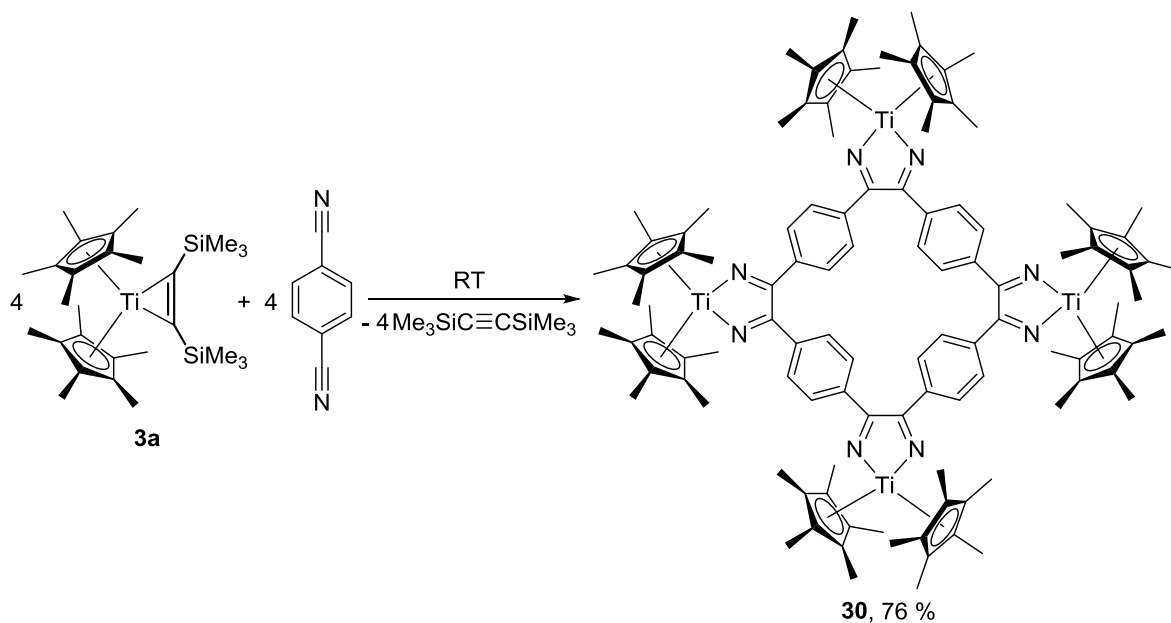
Tabelle 15. Vergleich ausgewählter Bindungslängen von **29** mit **17a** und **26a**.

	29	17a	26a
C–N / Å	1.286(3)		
	1.282(3)		
	1.278(3)	1.274(2)	1.274(2)
	1.283(2)	1.276(2)	1.271(2)
	1.290(3)		
	1.298(3)		
C–C / Å	1.513(3)		
	1.523(3)	1.540(2)	1.531(2)
	1.509(3)		

Aufgrund der hohen Symmetrie von **29** tritt im ^1H -NMR-Spektrum lediglich ein Signal bei 1.85 ppm für die sechs äquivalenten Cp*-Ringe auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum wird ebenfalls nur eine Resonanz für C1 - C6 bei 160.0 ppm beobachtet, die damit im gleichen Bereich liegt, wie für die mononuklearen Nitril-Nitril-C–C-Kupplungsprodukte (155.1 - 161.1 ppm, s. Kap. 2.4.3 und 2.6). Im IR-Spektrum befinden sich die Banden der C–N-Schwingungen ebenfalls im erwarteten Bereich bei 1524 und 1586 cm^{-1} . Allerdings zeigt sich, dass **29** im Gegensatz zu **17a - d** sowie **26a** und **26b** nicht über längere Zeit stabil ist, sondern nach etwa zwei Monaten anfängt zu zerfallen.

Bei der Verwendung des 1,4-Dicyanobenzols in der Reaktion mit **3a** bildete sich ebenfalls ein Makrocyclus (**30**). Auch diese Nitril-Nitril-C–C-Kupplungen verliefen, ebenso wie die zuvor beschriebenen, hochselektiv und *intermolekular*. Der erhaltene Komplex setzt sich im Gegensatz zu **29** aus vier $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Fragmenten und vier C–C-gekuppelten Nitrilen zusammen (Schema 31).

Der grundsätzliche Aufbau dieser Verbindung konnte durch die Ermittlung des Strukturmotives mittels Röntgenkristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 26). Das Vermessen der Kristalle war äußerst schwierig, da sehr viel Lösungsmittel im Kristallgitter enthalten ist, sodass sie außerhalb der Mutterlauge sowohl bei Raumtemperatur als auch bei niedrigen Temperaturen reißen. Zudem ist die Verbindung, wie **29**, relativ instabil und beginnt sich bereits nach wenigen Tagen zu zersetzen.



Schema 31. Synthese von **30** aus **3a** und 1,4-Dicyanobenzol.

Aufgrund der hohen Symmetrie von **30** treten im ^1H -NMR-Spektrum lediglich zwei Signale auf bei 1.84 (Cp*) und 7.33 ppm (C₆H₄).

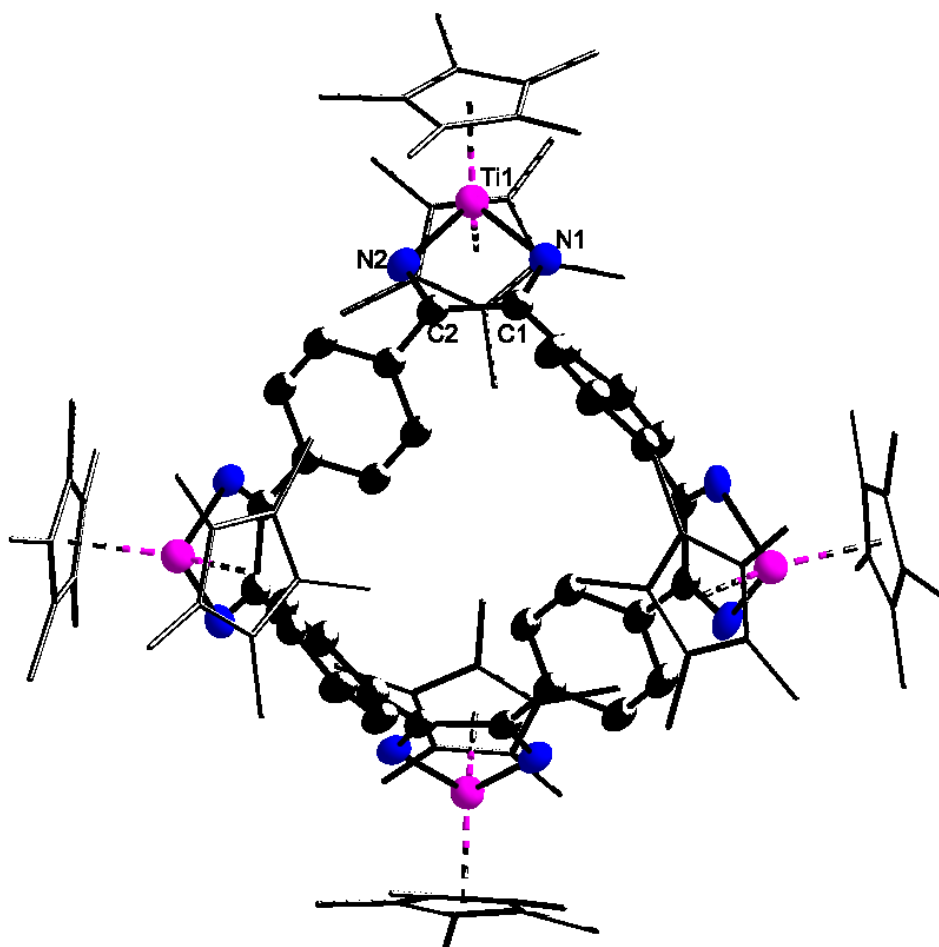


Abbildung 26. Strukturmotiv von **30** (Kugel-Stab-Modell). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde verzichtet.

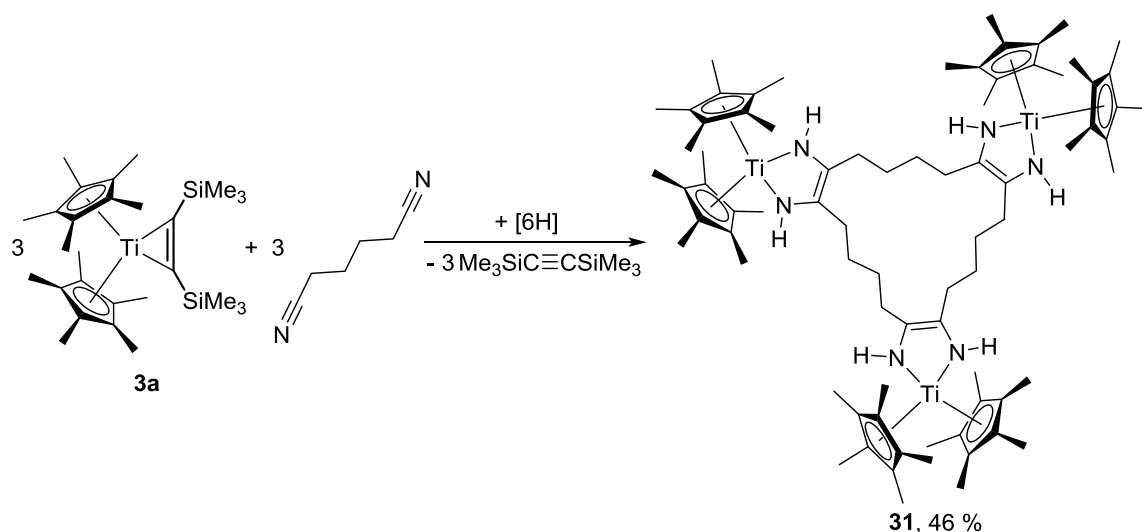
Die typischen Resonanzen des fünfgliedrigen Ringsystems liegen im ^{13}C -NMR- (159.5 ppm (C=N)) und im IR-Spektrum ($1527, 1601\text{ cm}^{-1}$) im erwarteten Bereich und sind vergleichbar zu denen der trinuklearen Spezies **29** und den mononuklearen Strukturen **17a - d** (s. Kap. 2.4.3) sowie **26a** und **26b** (s. Kap. 2.6).

Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der Verwendung von Dicyanobenzolen hochselektive *intermolekulare* Kupplungen zu cyclischen Systemen auftreten. Die Anzahl der Metallocene, die hierbei miteinander verknüpft werden, ist abhängig von der Position der Nitrilfunktionen im Substrat. Für zukünftige Untersuchungen wäre es interessant herauszufinden, wie sich die Vergrößerung des Abstandes der Nitrilfunktionen auf die Struktur der Produkte auswirkt.

2.7.2 Umsetzungen mit Alkyldinitrilen

Im Folgenden werden nun Reaktionen mit Dicyanoalkylverbindungen beschrieben. Die Umsetzungen mit Alkylnitrilen führten zwar mit steigender Anzahl an Wasserstoffatomen am α -Kohlenstoffatom des Nitrils zu einem relativ breiten Produktspektrum (s. Kap. 2.2), aufgrund der zweiten Nitrilfunktion im Substrat wurde allerdings eine Steigerung der Selektivität erwartet.

Im Falle des Succino- als auch des Glutaronitrils, mit zwei bzw. drei CH_2 -Gruppen zwischen den Nitrileinheiten, konnte trotz der Variation der Reaktionstemperatur und mehrerer Aufreinigungsschritte kein definiertes Produkt isoliert werden. In der Reaktion von **3a** mit Adiponitril, mit vier CH_2 -Gruppen, bildete sich dann allerdings **31**, durch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung und eine Protonierung der Stickstoffatome (Schema 32). Wie bei den Umsetzungen mit 1,3- und 1,4-Dicyanobenzol erfolgte eine *intermolekulare* Kupplung zu einem cyclischen System.



Schema 32. Synthese von **31** aus **3a** und Adiponitril.

Die Molekülstruktur von **31** zeigt die drei $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Einheiten und die drei neugebildeten Fünfringe, verknüpft durch drei viergliedrige Brücken aus CH_2 -Gruppen (Abbildung 27).

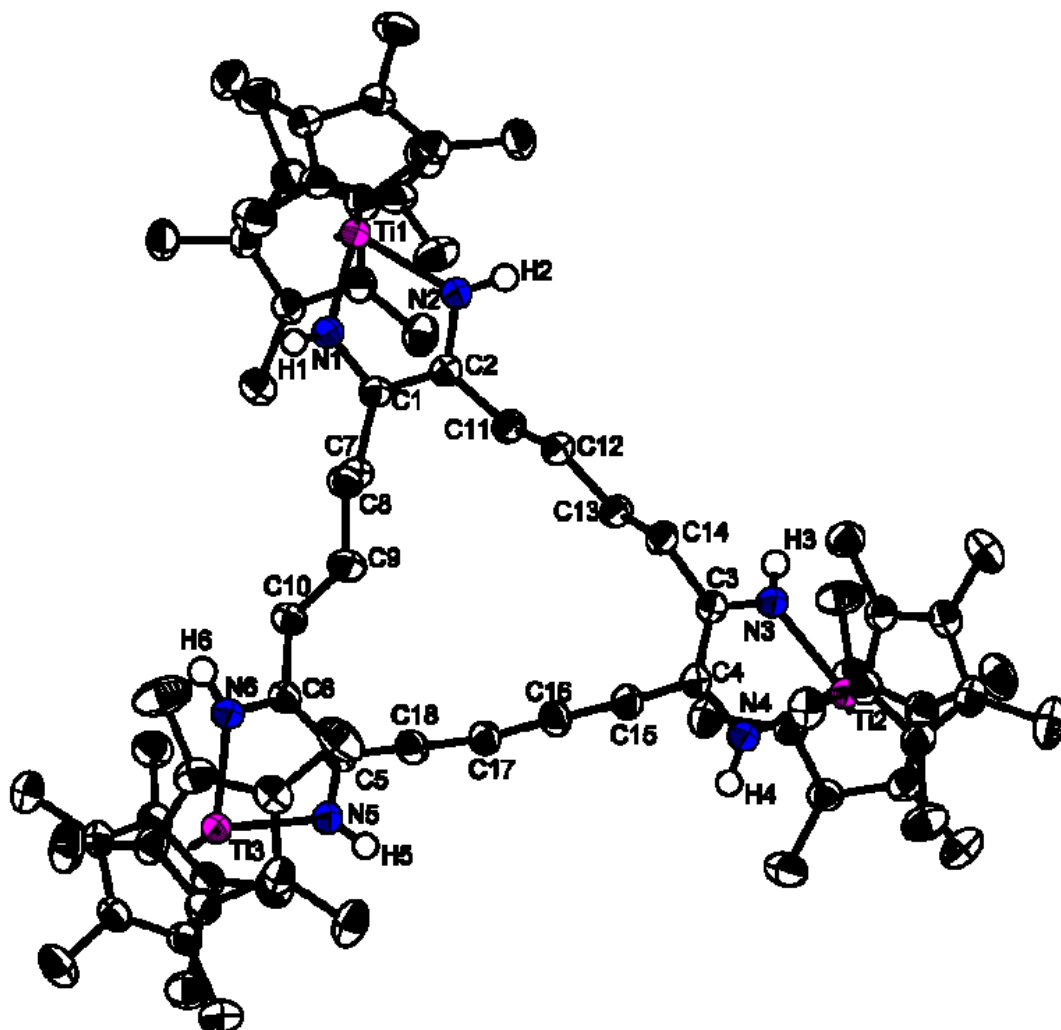


Abbildung 27. Molekülstruktur von **31** im Kristall. (Ellipsoide mit 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 150(2) K). Auf die Darstellung der Wasserstoffatome und der Lösungsmittelmoleküle wurde verzichtet.

In Übereinstimmung mit den 1-Metalla-2,5-diazacyclo-pent-2-enen **8** (s. Kap. 2.2) und **18** (s. Kap. 2.4.3) liegen die C–N-Bindungen (C1–N1 1.355(3), C2–N2 1.357(3), C3–N3 1.363(3), C4–N4 1.356(3), C5–N5 1.359(3), C6–N6 1.357(3) Å) im Bereich von Einfachbindungen, während die C–C-Abstände (C1–C2 1.396(3), C3–C4 1.392(3), C5–C6 1.387(4) Å) der fünfgliedrigen Metallacyklen verlängerten C_{sp^2} – C_{sp^2} -Doppelbindungen entsprechen. Die $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$ -Einheiten sind, wie in Abbildung 28 oben gezeigt, kaum verdreht zueinander. Daraus resultiert eine Anordnung der Moleküle im Kristall in Schichten, zwischen denen Lösungsmittelmoleküle lokalisiert sind (Abbildung 28).

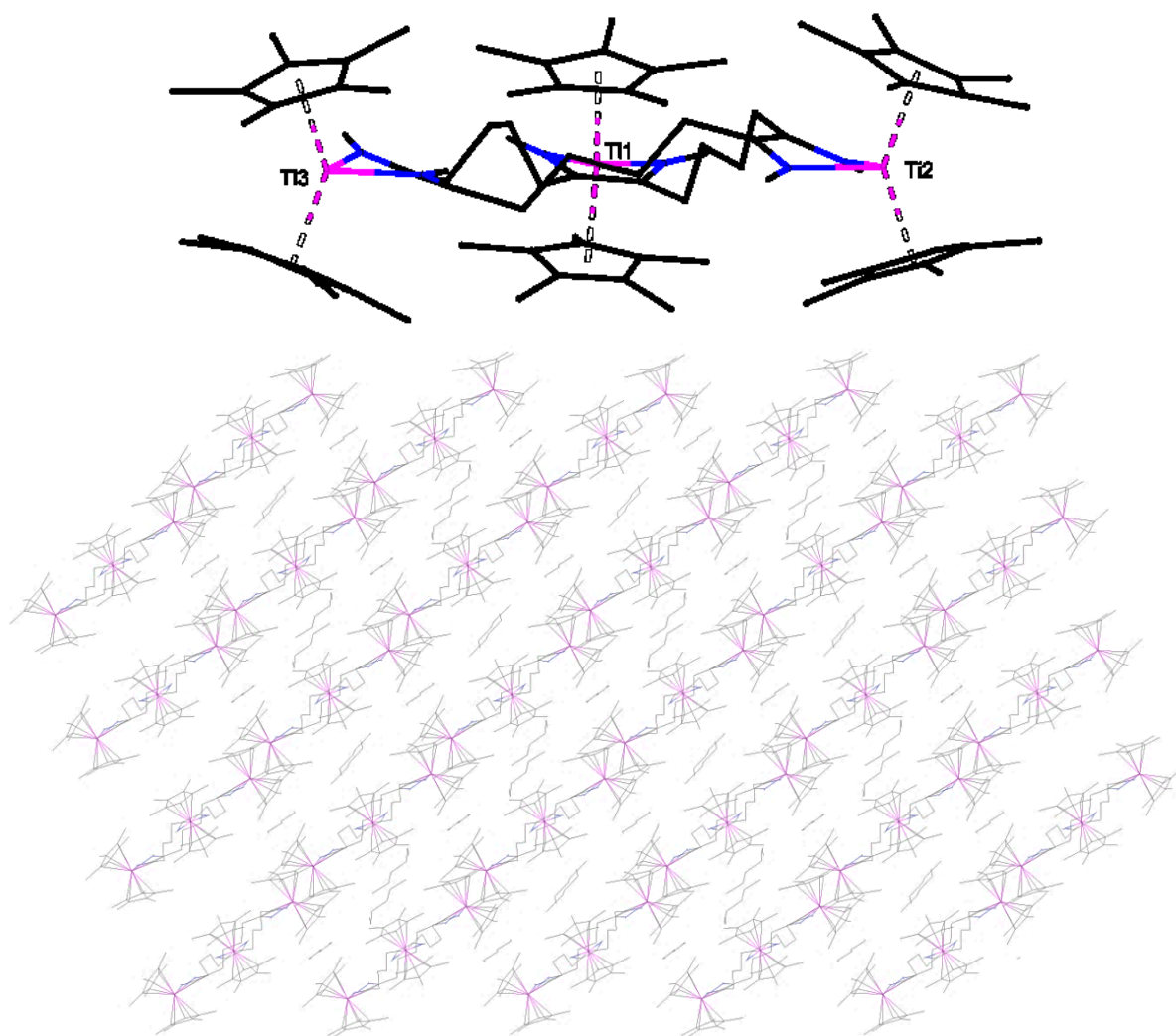


Abbildung 28. Wire-Modell von **31** zur Veranschaulichung der Schichtstruktur.

Aufgrund der hohen Symmetrie weist auch Verbindung **31**, wie **29** und **30**, im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Signal für die Cp^* -Liganden (1.70 ppm) und eines für die NH-Gruppen (5.81 ppm) auf.

Im Gegensatz zu den mehrkernigen ringgespannten Produkten **29** und **30** (s. Kap. 2.7.1), ohne zusätzlichen dritten Substituenten an den Stickstoffatomen, ist die Bildungsweise von **31** als 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplex unklar. Die Synthese ähnlicher Verbindungen durch Nitril-Nitril-C–C-Kupplungsreaktionen wurde bereits in der Umsetzung von **3b** mit $\text{PhCH}_2\text{C}\equiv\text{N}$ zu **8** (s. Kap. 2.2) und von **3a** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ zu **18** (s. Kap. 2.4.3) beobachtet. Bei ersterem konnte zusätzlich ein Produkt isoliert werden, welches eine Erklärung für die Herkunft der überzähligen Wasserstoffatome liefert, während dies bei der Synthese von **18** nicht gelang. Im Vergleich zu diesen Komplexen ist in **31** aufgrund der Größe des Moleküls die Anzahl der zusätzlichen Wasserstoffatome verdreifacht. Es ist zu vermuten, dass diese aus der Deprotonierung des Nitrils oder aus dem Lösungsmittel stammen. Bei den NMR-

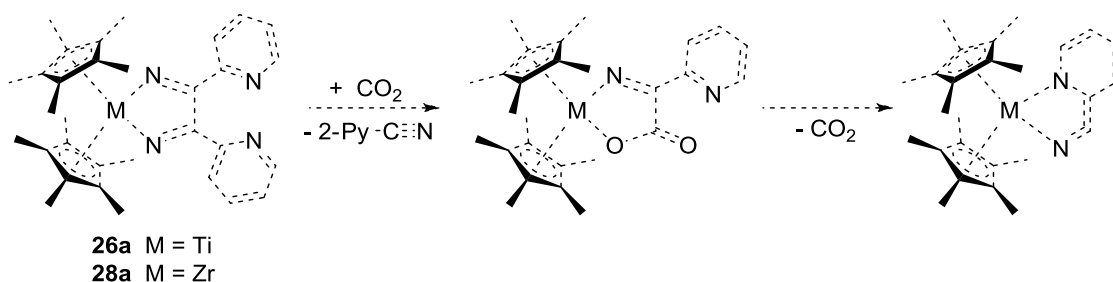
spektroskopischen Untersuchungen dieser Reaktion konnte jedoch keine Veränderung von C_6D_6 oder Toluol- d_8 beobachtet werden. Das Auftreten zahlreicher Signale im Bereich von 0 bis 2 ppm im 1H -NMR-Spektrum deutet ebenfalls auf die Bildung von Deprotonierungsprodukten hin. Diese konnten bisher nicht isoliert und charakterisiert werden. Um diese Nebenreaktionen zu verhindern und die Ausbeute von **31** zu optimieren, wurde die Reaktion in Gegenwart von H_2 durchgeführt. Dieser sollte die überzähligen Wasserstoffatome zur Verfügung stellen. Die NMR-Spektren bewiesen zwar, dass **31** entstanden ist, allerdings bildete sich vermutlich auch eine Hydridspezies, ähnlich zu **13b** (s. Kap. 2.4.1), **23a** oder **23b** (s. Kap. 2.5.3). Insbesondere für **23a** konnte gezeigt werden, dass sich dieser Komplex bereits beim Entfernen aller flüchtigen Bestandteile zersetzt. Im Falle der Synthese von **31** in Gegenwart von H_2 könnte ein ähnliches Nebenprodukt demnach zu einer starken Verunreinigung führen.

Die Reaktion von **3a** mit Adiponitril ist zwar selektiver, als die mit $PhCH_2-C\equiv N$, allerdings ist die Bildung von Nebenprodukten notwendig zur Bereitstellung der überzähligen Wasserstoffatome in **31**.

2.8 Ausblick

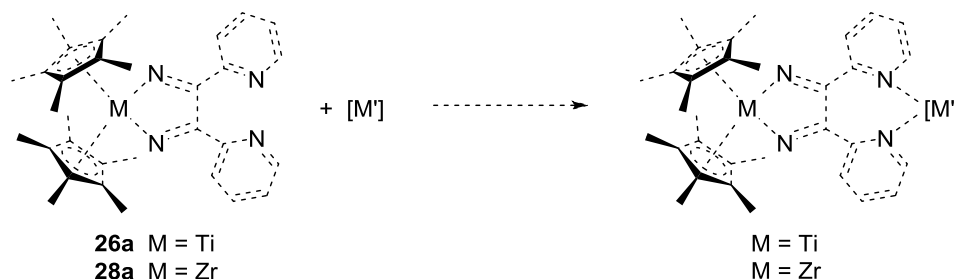
Einige der in dieser Arbeit beschriebenen Nitril-Nitril-C-C-Kupplungsprodukte sind durchaus interessant für potentielle Anwendungen in stöchiometrischen oder katalytischen Umsetzungen.

Insbesondere für die 2-pyridylsubstituierten Komplexe **26a** und **28a** (s. Kap. 2.6) sollen zukünftige Versuche zeigen, ob ein Austausch eines Nitrils durch ein Cosubstrat möglich ist, wie es bereits für **17a** und **20a** beobachtet wurde (s. Kap. 2.5). Wenn dieses dann erneut eliminiert wird, könnte sich der dabei entstehende Komplex durch eine Koordinierung des zweiten Stickstoffatoms stabilisieren und somit die eigentliche Zielverbindung erhalten werden (Schema 33).



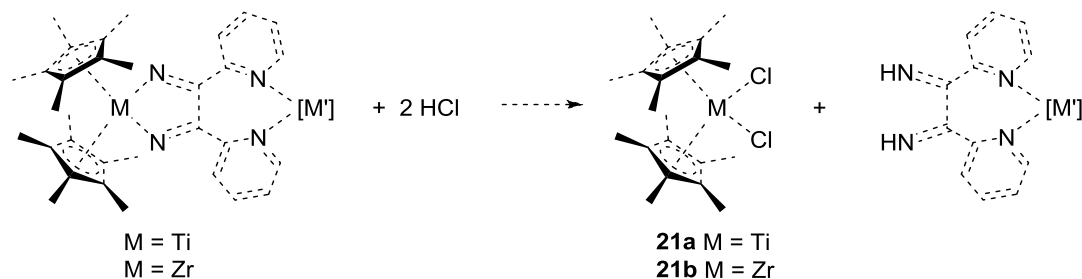
Schema 33. Mögliche Reaktion mit einem Cosubstrat (CO_2 als Beispiel).

Zusätzlich wäre eine mögliche Komplexierung eines zweiten Metalls über die Pyridylreste zu untersuchen und festzustellen, ob die beiden Metallzentren über den Brückenliganden miteinander kommunizieren können (Schema 34).



Schema 34. Mögliche Komplexierung von $[M']$ durch 26a oder 28a.

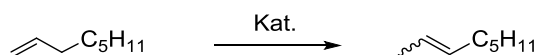
Eine solche Koordinierung würde das fünfgliedrige System stabilisieren und dadurch die Abspaltung des Gruppe 4 Metallocens mit HCl ermöglichen (Schema 35).



Schema 35. Mögliche Weiterreaktion mit HCl.

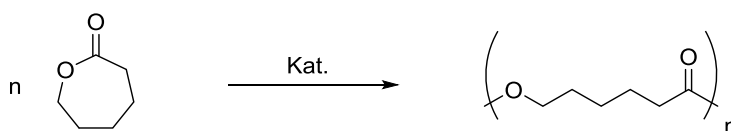
Des Weiteren sollen sowohl die mononuklearen als auch die polynuklearen Verbindungen auf ihre Eignung als Katalysatoren getestet werden. Innerhalb der letzten Jahre wurden innerhalb der AG Rosenthal diverse Metallocen-Alkinkomplexe der Gruppe 4 in katalytischen Reaktionen verwendet. Dabei zeigte sich, dass sie für die Isomerisierung von Olefinen,⁶⁴ die Polymerisation von Acetylen,⁶⁵ die Ringöffnungspolymerisation von Lactamen⁶⁶ und Lactonen,⁶⁷ die Hydrosilylierung von Ald- und Ketiminen,⁶⁸ die Ethylenpolymerisation,⁶⁹ die Dehydrokupplung von Silanen⁷⁰ und Hydrosilanen,⁷¹ die Hydrodefluorierung von Pentafluoropyridinen⁷² sowie für die Dehydrierung von Dimethylaminboran⁷³ geeignet sind. Das Metallacyclopropen fungiert hierbei als Präkatalysator, aus dem durch die Eliminierung des Alkins *in situ* $[\text{Cp}'_2\text{M}]$ gebildet wird. Auch für die 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene konnte eine relativ leichte Eliminierung eines Nitrils beobachtet werden. Daher war es nun besonders interessant das katalytische Potential der mononuklearen (**17a**, s. Kap. 2.4.3), als auch der tri- und tetranuklearen Titanspezies (**29** und **30**, s. Kap. 2.7.1) vergleichend zu untersuchen. Hierbei wurden bisher in orientierenden Vorversuchen solche Reaktionen

getestet, bei denen eine katalytische Wirkung der Alkinkomplexe bereits bekannt war, wie die Isomerisierung von 1-Octen zu 2-Octen (Schema 36).



Schema 36. Isomerisierung von 1-Octen zu 2-Octen.

Eine derartige Reaktion erfolgte allerdings weder mit dem mononuklearen Komplex (**17a**), noch mit dem tri- oder dem tetranuklearen Komplex (**29** und **30**). Auch die Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur zunächst auf 50 °C und dann auf 80 °C zeigte keine Veränderung. Es wurde lediglich eine Zersetzung der Komplexe **17a**, **29** und **30** beobachtet. Diese tritt bei dem tri- und dem tetranuklearen Komplex bereits bei Raumtemperatur auf. Im Anschluss wurde die Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton untersucht (Schema 37).



Schema 37. Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton.

Hierfür wurden die oben genannten Komplexe mit dem Substrat versetzt und die Umwandlung NMR-spektroskopisch verfolgt. Bereits direkt nach Zugabe des ϵ -Caprolactons bei Raumtemperatur trat bei allen Versuchen eine Umwandlung der eingesetzten Titanocenverbindungen **17a**, **29** und **30** auf. Durch Erwärmen der drei Gemische auf 80 °C erfolgte dann die vollständige Polymerisation des Substrates. Im Falle des mononuklearen Komplexes (**17a**) begann diese erst bei 80 °C, während beim tri- (**29**) und beim tetranuklearen Komplex (**30**) bereits nach 24 h bei 50 °C Polymer vorhanden war.

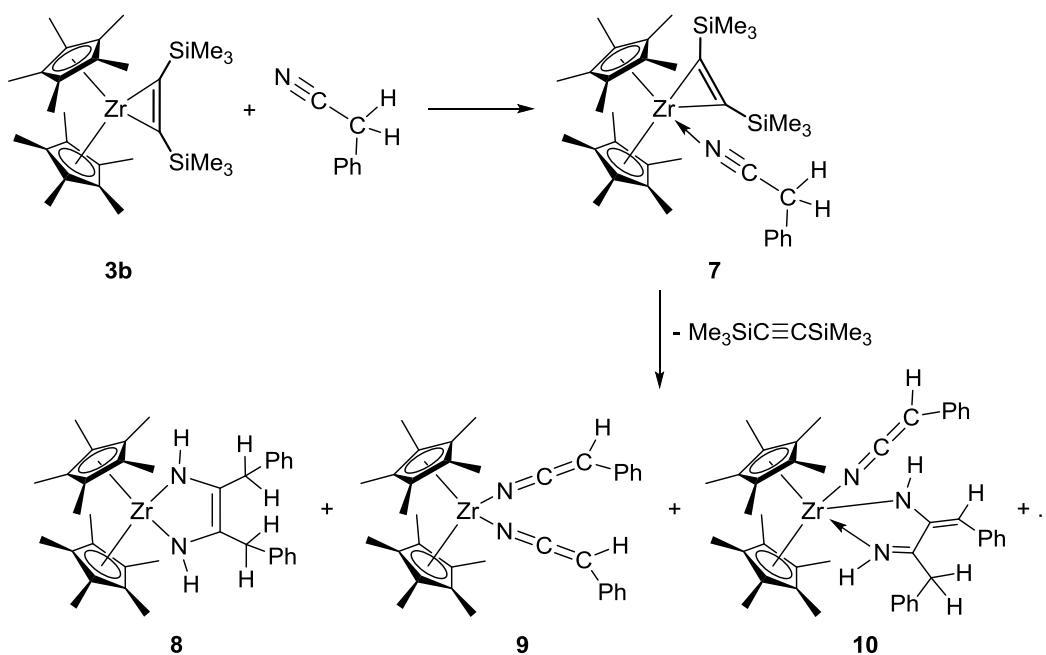
Aufgrund dieser Ergebnisse wurde für alle drei Komplexe auch die Umsetzung mit ϵ -Caprolactam getestet. Allerdings konnte keine Polymerisation beobachtet werden. Scheinbar trat lediglich ein Austausch eines Nitrils auf, wie er bereits für **17a** in der Reaktion mit unterschiedlichen Substanzen beobachtet wurde.

Insgesamt zeigt sich damit, dass die neuartigen Metallacyclen hochinteressante Ansätze für weitergehende stöchiometrische Reaktionen eröffnen. Bei den katalytischen Vorversuchen ergibt sich, dass im Vergleich zu den Metallocen-Alkinkomplexen die Nitril-Nitril-C-C-Kupplungsprodukte ein geringeres Anwendungsspektrum als Katalysatoren haben. Von diesen neuen Substanzen sind die mehrkernigen Verbindungen allerdings bei der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton aktiver als die einkernigen Komplexe.

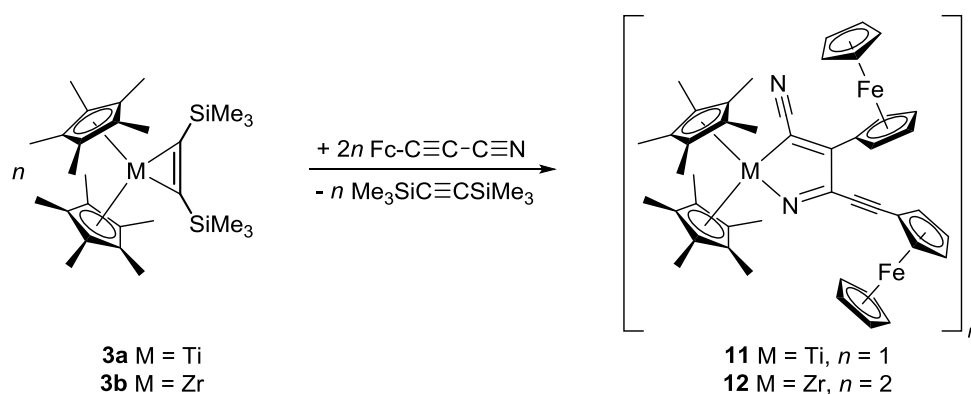
3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Umsetzungen von Metallocen-Alkinkomplexen der Gruppe 4 mit verschiedenen Nitrilen vorgestellt. Diese Reaktionen führten häufig zu ungewöhnlichen Kupplungen und damit zu neuartigen, meist fünfgliedrigen Metallacyclen. Hierbei zeigt sich vor allem eine Abhängigkeit von den Cyclopentadienyl-Liganden (L), den Metallen (M) und der Struktur der Nitrile als Substrate (S). Zusätzlich wurden auch die Reaktivität und die potentielle Eignung einiger Produkte in Katalysen untersucht. Zusammenfassend sind dabei folgende Ergebnisse erhalten worden:

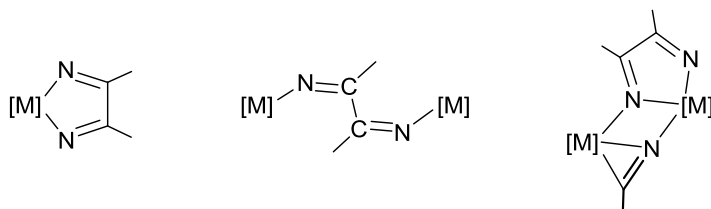
1. Die Reaktionen mit Alkylnitrilen zeigen mit steigender Anzahl ihrer Wasserstoffatome an den α -Kohlenstoffatomen der Nitrile eine erhöhte Tendenz zur Bildung von Produktgemischen. Lediglich bei der Umsetzung von **3b** mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ konnten definierte Produkte erhalten werden. Bei Raumtemperatur bildete sich das Koordinationsprodukt **7**, welches bereits nach kurzer Zeit zu einem Gemisch weiter reagierte. Aus diesem wurden die Verbindungen **8**, **9** und **10** isoliert. Die Verhältnisse dieser Komplexe zueinander variierten je nach Wahl des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur.



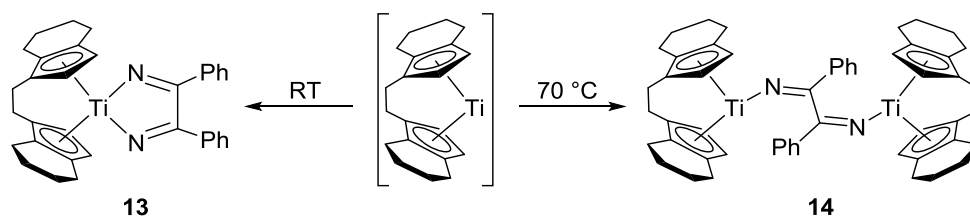
2. Eine hochselektive Nitril-Alkin-C-C-Kupplung zu 1-Metalla-2-aza-cyclopenta-2,4-dienen wurde in der Reaktion von **3a** und **3b** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ beobachtet. Bei diesen Umsetzungen ist vor allem eine Abhängigkeit vom Metall zu beobachten. Während der Titankomplex sich erst bei erhöhter Temperatur bildete und als Monomer vorlag, entstand die Zirkoniumverbindung bereits bei Raumtemperatur und stabilisiert sich durch eine Dimerisierung. Die elektrochemischen Untersuchungen von **11** und **12** zeigten lediglich, dass sie sich während der Messung nach unterschiedlichen Mechanismen zersetzen.



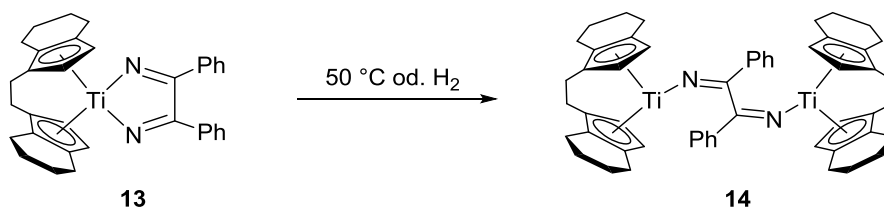
3. Die Umsetzungen mit Arylnitrilen führten in Abhängigkeit von den Cp-Liganden, den Metallen und der Temperatur zu unterschiedlichen Nitril-Nitril-C-C-Kupplungen.



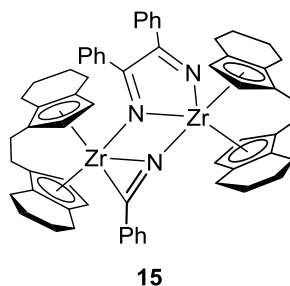
4. Die Reaktion von **2a** mit $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$ ist stark temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur bildete sich der ungewöhnliche fünfgliedrige Metallacyclus **13** und bei erhöhter Temperatur der dinukleare Komplex **14** mit einer Diiminbrücke.



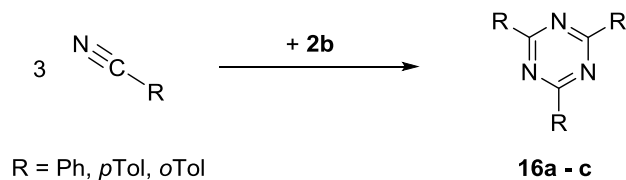
5. Es stellte sich heraus, dass **13** eine Zwischenstufe bei der Bildung von **14** ist. Die Umwandlung erfolgt beim Erwärmen von **13** und kann durch die Zugabe von H_2 , vermutlich über eine Hydridspezies als Zwischenstufe, beschleunigt werden.



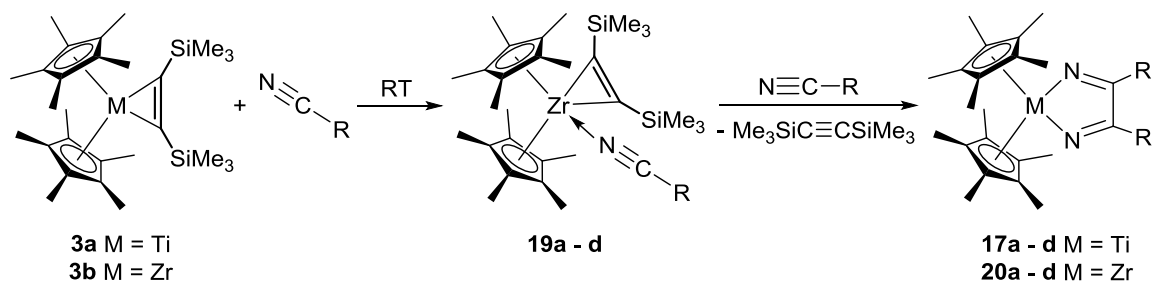
6. Eine Abhängigkeit vom Metall zeigt sich beim Wechsel von Titan in **2a** zum größeren Zirkonium in **2b**. Eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung zu einem 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dien tritt ebenfalls auf. Dieser muss allerdings durch die zusätzliche Koordinierung an einen dreigliedrigen Metallacyclus stabilisiert werden (**15**). Eine Folgereaktion durch die Erhöhung der Temperatur erfolgt nicht.



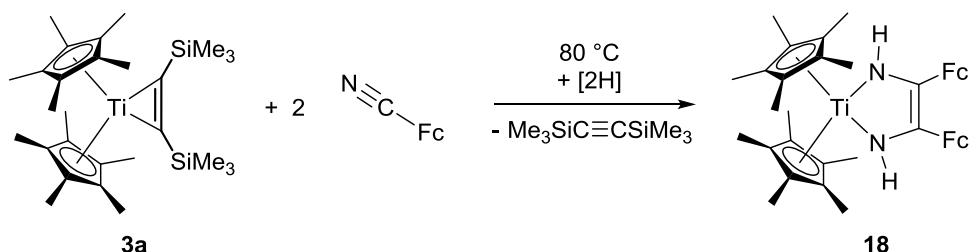
7. Aufgrund der Größe des Zirkoniumzentrums kann in der Reaktion von **2b** mit $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$ zusätzlich eine Nitril-Nitril-C-N-Kupplung zu den Triazinen **16a - c** beobachtet werden. Dies ist die erste uns bekannte Zirkonium-vermittelte Synthese von Triazinen. Sie verläuft allerdings stets im gleichen stöchiometrischen Verhältnis.



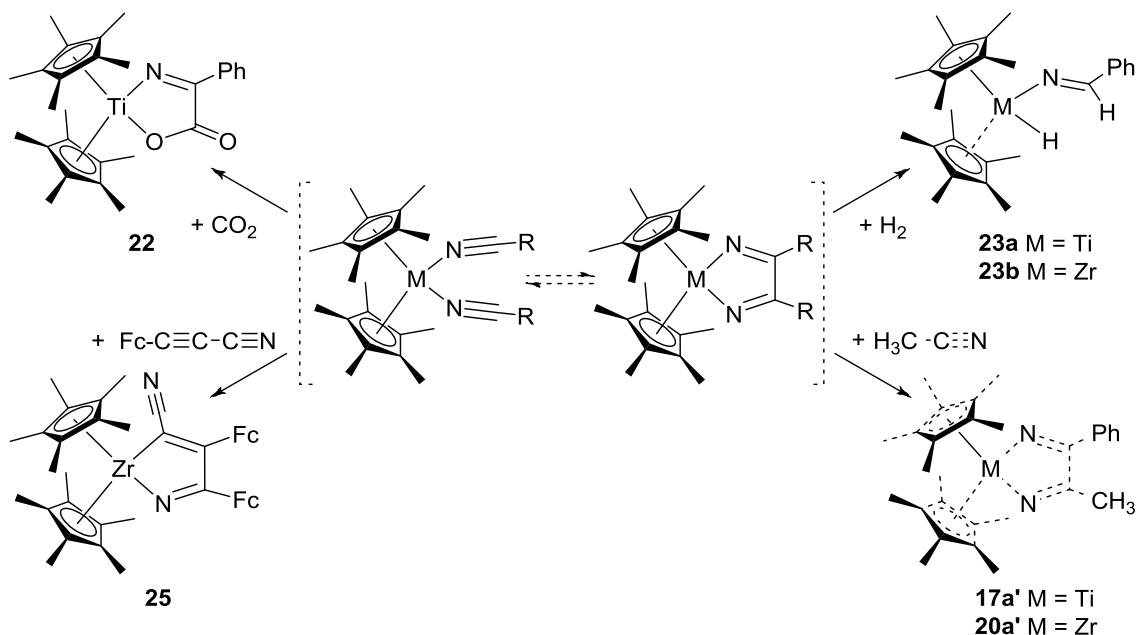
8. Der Austausch des Cp-Liganden von *rac*-(ebthi) in **2a** und **2b** zu Cp^* in **3a** und **3b** bewirkt, dass die Nitril-Nitril-C-C-Kupplung zu den ungewöhnlichen fünfgliedrigen Metallacyclen **17a - d** und **20a - d** erst bei erhöhter Temperatur abläuft. Bei Raumtemperatur bildet die Zirkoniumverbindung **3b** die Koordinationsprodukte **19a - d**, welche im Gegensatz zu **7** (s. 1.) isoliert und charakterisiert werden konnten.



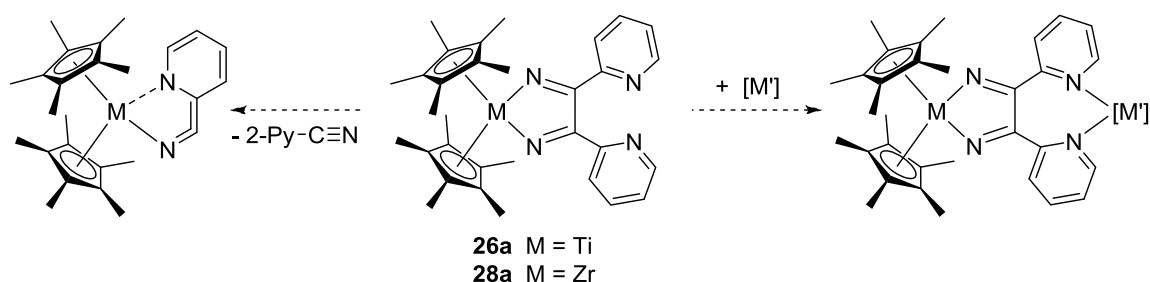
9. Eine Besonderheit tritt in der Reaktion von **3a** mit $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ auf. Bei Temperaturen über 55°C bildet sich nicht das 1-Titana-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dien, sondern der 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplex **18**. Die Herkunft der überschüssigen Wasserstoffatome konnte auch durch umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht geklärt werden.



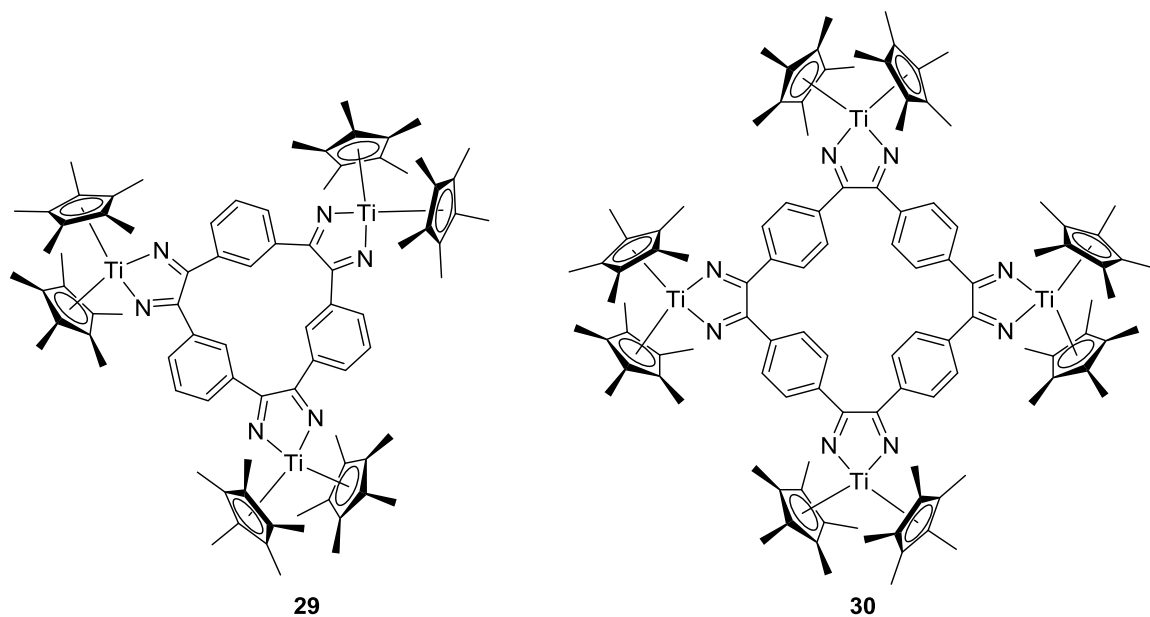
10. Die ungewöhnlichen 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-diene reagierten hochselektiv mit H_2 , CO_2 , $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$ und $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$ in Austauschreaktionen. Quantenmechanische Berechnungen belegten, dass dies auf die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den fünfgliedrigen Cyclen und den entsprechenden Dinitrilkomplexen zurückgeführt werden kann.



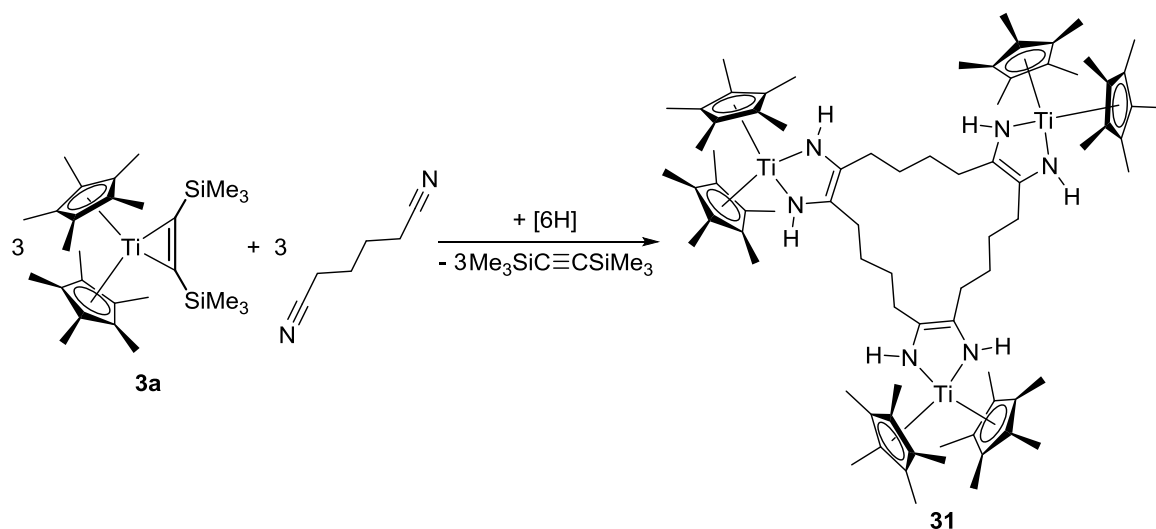
11. Die Umsetzungen von **3a** und **3b** mit Cyanopyridinen verliefen, anders als jene mit Arylnitrilen, bereits bei Raumtemperatur zu den Nitril-Nitril-C-C-Kupplungsprodukten. Aufgrund des größeren Zentralatoms bildeten die Zirkoniumverbindungen auch hier im ersten Schritt Koordinationsprodukte, welche nicht isoliert werden konnten. Die erhaltenen Kupplungsprodukte könnten insbesondere für mögliche Folgereaktionen interessant sein.



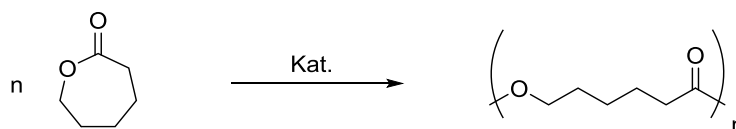
12. Durch die Reaktionen von **3a** mit Dicyanobenzolen entstanden in Abhängigkeit von der Stellung der beiden Nitrilfunktionen hochsymmetrische tri- oder tetranukleare Komplexe. Diese konnten in hohen Ausbeuten isoliert werden, sind aber leider nicht lagerfähig.



13. Die Umsetzung von **3a** mit der Dicyanoalkylverbindung Adiponitril verlief ähnlich zu der von **3b** mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ (s. 1.). Durch eine Nitril-Nitril-C-C-Kupplung und die Protonierung der Stickstoffatome bildete sich ein mehrkerniger 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplex und kein 1-Metalla-2,5-diaza-cyclopenta-2,4-dien, wie in den Reaktionen mit Dicyanobenzolen. Als Protonenquelle wird auch in diesem Fall die Deprotonierung des Nitrils angenommen. Durch die höhere Anzahl an Nitrilfunktionen im Adiponitril konnte die Selektivität der Reaktion im Vergleich zur Umsetzung von **3a** mit $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ erhöht werden.



14. Insgesamt zeigten sich für die erhaltenen neuartigen Metallacyclen hochinteressante Ansätze für zukünftige Anwendungen in stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen. Bei Vorversuchen ergab sich, dass die ringgespannten Nitril-Nitril-C-C-Kupplungsprodukte im Vergleich zu den Metallocen-Alkinkomplexen ein geringeres Anwendungsspektrum als Katalysator haben. Von den neuen Substanzen sind die mehrkernigen Komplexe, wie der tri- und der tetranukleare Komplex (**29** bzw. **30**) für die Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton besser geeignet als die mononukleare Spezies **17a**.



Eine Umsetzung trat dabei für **29** und **30** bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen als für **17a** auf.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Die in dieser Arbeit beschriebenen Übergangsmetallverbindungen sind bis auf Ausnahmen oxidations- und hydrolyseempfindlich. Alle Reaktionen und analytischen Untersuchungen der metallorganischen Verbindungen wurden daher unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff in standardisierten Glasapparaturen (Schlenktechnik) bzw. in einer Glovebox in einer Inertgasatmosphäre (Argon) durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren vorgetrocknet und argongesättigt, über Natriumtetraethylaluminat absolutiert und vor Gebrauch frisch destilliert. Parallel dazu wurden THF, *n*-Hexan und Toluol mit der Lösungsmitteltrocknungsanlage „Pure Solv MD-5“ getrocknet.

Die Verbindungen $\text{Cp}_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1a**),^{19a} $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{py})(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**1b**),^{19b} *rac*-(ebthi) $\text{M}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**2a**: M = Ti, **2b**: M = Zr)^{19c}, $\text{Cp}^*_2\text{M}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3a**: M = Ti^{19a}, **3b**: M = Zr^{19d}) und $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ ⁵⁰ wurden, wie zuvor in der Literatur beschrieben, hergestellt. Käuflich erworben wurden $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$, $\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{N}$, $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$, *p*Tol-C $\equiv\text{N}$, *o*Tol-C $\equiv\text{N}$, Chlorwasserstoff (2.0 M in Diethylether), 2-Cyanopyridin, 4-Cyanopyridin, 1,2-Dicyanobenzol, 1,3-Dicyanobenzol, 1,4-Dicyanobenzol, Succinonitril, Glutaronitril, Adiponitril, 1-Octen, ϵ -Caprolacton, ϵ -Caprolactam (alle Sigma Aldrich). Die Synthesevorschrift und die kristallographischen Daten von $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$, das im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis Lang (TU Chemnitz) von anderen Personen synthetisiert wurde, sind in der gemeinsamen Publikation veröffentlicht (siehe Anhang).

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Elementaranalyse

Die Proben für die Elementaranalyse wurden in der Glovebox präpariert und anschließend auf einem C/H/N/S-Analysator „Leco Tru Spec“ vermessen. Zu einigen der Proben wurde V_2O_5 beigemischt, um eine vollständige Verbrennung zu gewährleisten.

4.2.2 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem „Bruker Alpha FT-IR“ Spektrometer aufgezeichnet, wobei für die ATR-Aufnahmen die Proben direkt im Argonstrom aufgetragen wurden. Die Nujolverreibung wurde in der Glovebox angefertigt.

4.2.3 Massenspektrometrie

Genutzt wurde ein Massenspektrometer des Typs „Finnigan MAT 95-XP“ (Thermo Electron). Proben der zu analysierenden Substanzen wurden in der Glovebox abgefüllt. Die Messungen erfolgten im EI- (70 eV) als auch im CI-Modus (Isobutan als CI-Gas).

4.2.4 NMR-Spektroskopie

Die Proben der zu untersuchenden Substanzen wurden auf Spektrometern des Typs AV 300 bzw. AV 400 (Bruker) vermessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm bezogen auf das verwendete Lösungsmittel als internen Standard. Die deuterierten Lösungsmittel wurden über Natriumtetraethylaluminat unter Argon absolutiert und vor Gebrauch destilliert.

4.2.5 Röntgenkristallstrukturanalysen

Einkristalle der Verbindungen **20a** und **31** wurden auf einem Diffraktometer des Typs STOE IPDS II, alle anderen auf einem Bruker Kappa APEX II Duo vermessen. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (SHELXS 97⁷⁴), die Verfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 (SHELXL 97⁷⁴). Für die Strukturdarstellung wurde das Programm DIAMOND verwendet.⁷⁵ Für die Verbindungen **29** und **30** wurden die Beiträge der fehlgeordneten Lösungsmittelmoleküle mittels PLATON/SQUEEZE⁷⁶ aus dem Datensatz entfernt.

Eine unzureichende Kristallqualität im Falle von **22** und große Mengen an Lösungsmittel im Kristallgitter für **30** ließen eine qualitativ hochwertige Strukturbestimmung nicht zu. Das Strukturprinzip konnte jedoch in beiden Fällen belegt werden. Die besten Ergebnisse für **30** wurden erhalten durch Messung eines mit Perfluoropolyether ummantelten Kristalls im Stickstoffstrom bei 294(2) K. Kristallographische Daten von **22** (Cu-K α -Strahlung, λ = 1.54178): monoklin, a = 10.1878(3), b = 14.4777(5), c = 16.6280(5), β = 92.378(2), Raumgruppe $P2_1/n$, 3844 symmetrieunabhängige Reflexe, 3349 beobachtete Reflexe, R_1 ($I >$

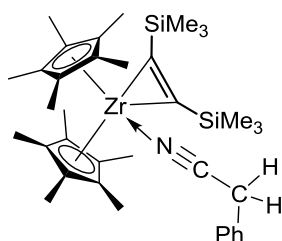
$2\sigma(I) = 0.0984$, wR_2 (alle Daten) = 0.3089, 294 Parameter. Kristallographische Daten von **30** (Cu-K α -Strahlung, $\lambda = 1.54178$): monoklin, $a = 27.4211(4)$, $b = 16.2347(2)$, $c = 31.0550(4)$, $\beta = 103.0445(6)$, Raumgruppe $P2_1/c$, 21380 symmetrieunabhängige Reflexe, 18239 beobachtete Reflexe, R_1 ($I > 2\sigma(I)$) = 0.180, wR_2 (alle Daten) = 0.2471, 871 Parameter.

4.2.6 Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte

Die Bestimmung der Schmelz- und Zersetzungspunkte erfolgte in unter Argon abgeschmolzenen Kapillaren mit einer METTLER-TOLEDO MP 70-Schmelzpunktapparatur.

4.3 Synthesen und Reaktionen

4.3.1 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{PhCH}_2\text{-CN})$ (**7**)



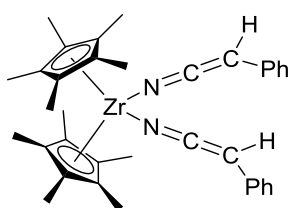
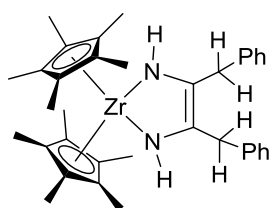
$\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) (0.012 g, 0.023 mmol) wird in C_6D_6 gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Durch die Zugabe von $\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ (0.003 ml, 0.023 mmol) färbt sich die Lösung gelb. Im Anschluss werden direkt ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gemessen. Aufgrund von Folgereaktionen konnte **7** nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden. $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{NSi}_2\text{Zr}$ ($647.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

NMR: (297 K, C_6D_6)

^1H (300 MHz): $\delta = 0.46$ (s, 18H, SiMe_3), 1.73 (s, 30H, C_5Me_5), 3.09 (s, 2H, CH_2), 6.91 (m, 2H, Ph), 7.01 (m, 3H, Ph).

^{13}C (75 MHz): $\delta = 4.7$ (SiMe_3), 12.2 (C_5Me_5), 25.4 (CH_2), 113.8 (C_5Me_5), 128.5, 128.9, 129.3 (C_{Ph}). Die Signale der restlichen quartären C-Atome konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

4.3.2 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{N}(\text{H})-]$ (**8**) und $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{HPh})]_2$ (**9**)



$\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N}$ (0.230 ml, 2.0 mmol) wird zu einer Lösung von $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) (0.532 g, 1.0 mmol) in Toluol getropft. Dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag nach gelb. Beim anschließenden Erwärmen auf 80 °C für einen Tag färbt sich die Lösung rot. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt, der rote Rückstand zunächst mit wenig kaltem (-78 °C) *n*-Hexan versetzt und filtriert um die Nebenprodukte abzutrennen. Der verbleibende Feststoff setzt sich aus **8** und **9** zusammen. Er wird mehrfach mit *n*-Hexan gewaschen und in den vereinigten Filtraten bilden sich nach dem Einengen beim Abkühlen auf -78 °C grüne Kristalle von **8**. $\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{Zr}$ (596.27 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.169 g (0.28 mmol, 28 %). (Ausbeute per NMR-Spektroskopie bestimmt.)

Schmp.: 211-212 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 72.31, H: 7.75, N: 4.68; gef.: C: 72.37, H: 7.88, N: 4.59.

NMR: (297 K, C_6D_6)

¹H (300 MHz): δ = 1.73 (s, 30H, C_5Me_5), 3.69 (s, 4H, CH_2), 4.89 (s, 2H, NH), 7.13 (m, 2H, Ph), 7.27 (m, 4H, Ph), 7.39 (m, 4H, Ph).

¹³C (75 MHz): δ = 11.2 (C_5Me_5), 41.4 (CH_2), 116.5 (C_5Me_5), 126.2, 128.5, 129.6 (C_{Ph}), 129.1 (*ipso* C_{Ph}), 141.5 (C-NH).

IR: (ATR cm⁻¹): 3362 (vw, NH), 2892 (m), 2102 (vw), 1659 (vw), 1559 (w), 1491 (m), 1450 (m), 1027 (m), 727 (vs), 696 (vs).

MS: *m/z* (CI): 596 (100) [M]⁺, 360 (1) [Cp^*_2Zr]⁺, 118 (6) [$(\text{PhCH}_2\text{-C}\equiv\text{N})+\text{H}$]⁺.

Der nach dem Waschen verbleibende Rückstand besteht aus reinem **9**. $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{Zr}$ (592.24 g·mol⁻¹).

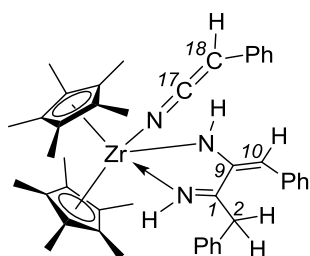
Ausbeute: 0.168 g (0.28 mmol, 28 %). (Ausbeute per NMR-Spektroskopie bestimmt.)

Schmp.: 110-112 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 72.80, H: 7.13, N: 4.72; gef.: C: 68.72, H: 7.05, N: 4.82. Trotz Zugabe von V_2O_5 findet nur eine unvollständige Verbrennung statt.

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (400 MHz): δ = 1.72 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 3.90 (s, 2H, C _{β} H), 6.91 (m, 2H, Ph), 7.30 (m, 4H, Ph), 7.37 (m, 4H, Ph). ¹³ C (100 MHz): δ = 11.3 (C ₅ Me ₅), 43.0 (N=C=CHPh), 120.4 (C ₅ Me ₅), 120.9, 123.6, 129.0 (C _{Ph}), 140.8 (<i>ipso</i> C _{Ph}), 171.3 (N=C=CHPh).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2902 (w), 2058 (s, N=C=C), 1589 (m), 1507 (s), 1438 (m), 1378 (m), 733 (w).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 594 (10) [M+2H] ⁺ , 477 (1) [M-(PhCH ₂ -C \equiv N)] ⁺ , 135 (15) [Cp*] ⁺ , 117 (3) [PhCH ₂ -C \equiv N] ⁺ .

4.3.3 Cp*₂Zr[-N(H)-C(=CHPh)-C(CH₂Ph)=N(H)-][N=C=C(HPh)] (10)



PhCH₂-C \equiv N (0.172 ml, 1.5 mmol) wird bei RT zu einer Lösung von Cp*₂Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.266 g, 0.5 mmol) in *n*-Hexan getropft. Dabei erfolgt ein sofortiger Farbumschlag nach gelb. Innerhalb eines Tages bilden sich ein orangefarbener Niederschlag und eine rote Lösung. Das Gemisch wird filtriert, der verbleibende Rückstand mit kaltem *n*-Hexan (-78 °C) gewaschen und anschließend getrocknet. Kristalle von **10** bilden sich beim langsamen Abkühlen einer gesättigten *n*-Hexan/Toluol-Lösung (3 : 2) auf -40 °C. C₄₄H₅₁N₃Zr (713.12 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.218 g (0.31 mmol, 61 %).

Schmp.: 195 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 74.11, H: 7.21, N: 5.89; gef.: C: 74.23, H: 7.01, N: 5.99.

NMR: (297 K, C₆D₆)
¹H (300 MHz): δ = 1.59 (s, 30H, C₅Me₅), 3.62 (s, 2H, CH₂), 3.97 (s, 1H, 10-H), 5.69 (s, 1H, NH), 5.76 (s, 1H, 18-H), 6.91 (m, 3H, Ph), 6.98 (m, 1H, Ph), 7.12 (m, 3H, Ph), 7.19 (m, 2H, Ph), 7.38 (m, 2H, Ph), 7.53 (m, 2H, Ph), 7.61 (s, 1H, NH), 7.81 (m, 2H, Ph).

^{13}C (75 MHz): δ = 11.7 (C_5Me_5), 39.9 (C2), 40.3 (C10), 104.2 (C18), 118.7 (C_5Me_5), 118.1, 122.1, 125.4, 127.8, 128.3, 129.0, 129.4, 129.5, 131.1 (C_{Ph}), 133.9, 139.0, 144.6 (*ipso* C_{Ph}), 152.3, 155.6 (C1/C9), 180.4 (C17).

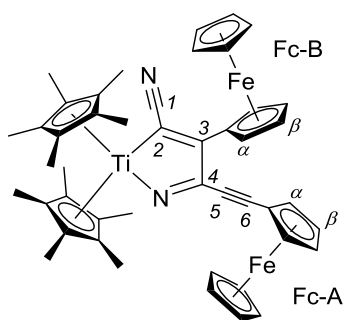
IR: (ATR cm^{-1}): 3290 (w, NH), 2901 (w), 2063 (vs, $\text{N}=\text{C}=\text{C}$), 1590 (m), 1575 (m), 1553 (m), 1491 (m), 1442 (s), 1380 (m), 1371 (m), 1158 (s), 689 (s).

MS: m/z (EI): 713 (1) $[\text{M}]^+$, 594 (75) $[\text{M}-(\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N})]^+$, 477 (88) $[\text{M}-(\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N})_2]^+$, 360 (98) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}]^+$, 117 (99) $[\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N}]^+$.

4.3.4 NMR-Untersuchung der Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) mit $\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$

3b (0.012 g, 0.02 mmol) wird in C_6D_6 gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Nach der Zugabe von $\text{PhCH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$ (0.003 ml, 0.02 mmol) mittels Spritze färbt sich die Lösung zunächst gelb. Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen, dass sich $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{PhCH}_2-\text{CN})$ (**7**) gebildet hat. Nach einem Tag bei RT hat sich die Lösung rot gefärbt. Ein erneutes ^1H - und ein ^{13}C -NMR-Spektrum zeigen beim Vergleich mit den Spektren der reinen Substanzen, dass **3b**^{19d}, $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})-\text{N}(\text{H})-]$ (**8**), $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{HPh})]_2$ (**9**), $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{CHPh})-\text{C}(\text{CH}_2\text{Ph})=\text{N}(\text{H})-][\text{N}=\text{C}=\text{C}(\text{HPh})]$ (**10**) sowie freies $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$ gebildet wurden.

4.3.5 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(-\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})=\text{C}(\text{Fc})-\text{C}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Fc})=\text{N}-)$ (**11**)



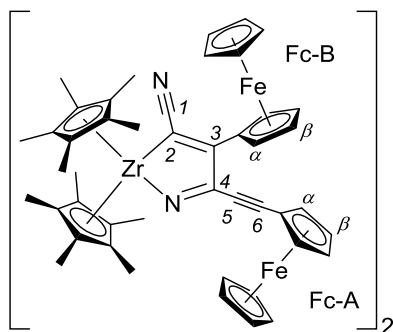
$\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ (0.118 g, 0.5 mmol) wird in Toluol gelöst und zu einer Lösung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2-\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3a**) (0.122 g, 0.25 mmol) in Toluol überführt. Beim Erwärmen auf 60 °C für 6 d erfolgt ein Farbumschlag nach rotbraun. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der verbleibende rote Rückstand analysiert. $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Ti}$ (788.44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.173 g (0.22 mmol, 88 %).

Schmp.: 118 °C (Zers.).

EA:	ber.: C: 70.07, H: 6.14, N: 3.55; gef.: C: 70.04, H: 6.25, N: 3.36.
NMR:	(297 K, THF- <i>d</i> ₈) ¹ H (300 MHz): δ = 1.93 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 4.27 (s, 5H, C ₅ H ₅ (Fc-A)), 4.30 (m, 2H, C _β H (Fc-B)), 4.31 (m, 2H, C _β H (Fc-A)), 4.31 (s, 5H, C ₅ H ₅ (Fc-B)), 4.58 (m, 2H, C _α H (Fc-A)), 5.04 (m, 2H, C _α H (Fc-B)). ¹³ C (75 MHz): δ = 11.9 (C ₅ Me ₅), 66.2 (<i>ipso</i> C (Fc-A)), 68.5 (C _β H (Fc-B)), 69.3 (C _α H (Fc-B)), 69.8 (C _β H (Fc-A)), 70.3 (C ₅ H ₅ (Fc-B)), 70.6 (C ₅ H ₅ (Fc-A)), 72.2 (C _α H (Fc-A)), 84.4 (C6), 85.0 (<i>ipso</i> C (Fc-B)), 87.4 (C5), 122.1 (C ₅ Me ₅), 123.6 (C1), 141.4 (C4), 159.2 (C3), 175.9 (C2). IR: (ATR cm ⁻¹): 2901 (w), 2186 (w, C≡C), 2140 (w, C≡N), 1526 (w), 1491 (w), 1431 (w), 1375 (m), 1106 (m), 815 (vs), 728 (vs). MS: <i>m/z</i> (EI): 788 (1) [M] ⁺ , 603 (1) [M-Fc] ⁺ , 579 (7) [M-(Fc-C≡C)] ⁺ , 345 (2) [Cp* ₂ Ti(CNH)] ⁺ , 318 (6) [Cp* ₂ Ti] ⁺ , 235 (10) [Fc-C≡C-C≡N] ⁺ .

4.3.6 [Cp*₂Zr(-C(C≡N)=C(Fc)-C(C≡C-Fc)=N-)]₂ (12)



Eine Lösung von Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.134 g, 0.25 mmol) in Toluol wird bei RT zu einer Lösung von Fc-C≡C-C≡N (0.118 g, 0.5 mmol) in Toluol gegeben. Innerhalb von 10 min erfolgt ein Farbwechsel von blau nach rotbraun. Nach 2 h bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbliebene rote Feststoff in warmem Toluol (50 °C) gelöst. Beim Abkühlen der Lösung auf RT bilden sich rote Kristalle. C₉₂H₉₆Fe₄N₄Zr₂ · C₇H₈ (1755.74 g·mol⁻¹).

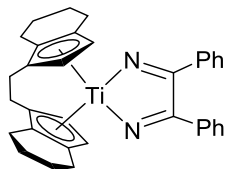
Ausbeute: 0.198 g (0.11 mmol, 90 %).

Schmp.: 282 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 67.72, H: 5.97, N: 3.19; gef.: C: 67.71, H: 5.96, N: 3.19.

NMR:	(297 K, THF- <i>d</i> ₈) In Lösung tritt zwischen 12 und dem entsprechenden Monomer ein Gleichgewicht auf, zu dem keine sichere Aussage getroffen werden kann. Aufgelistet sind die Daten der Hauptkomponente. ¹ H (400 MHz): δ = 1.82 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 4.29 (s, 5H, C ₅ H ₅ (Fc-A)), 4.30 (m, 2H, C _β H (Fc-A)), 4.34 (s, 5H, C ₅ H ₅ (Fc-B)), 4.42 (m, 2H, C _β H (Fc-B)), 4.60 (m, 2H, C _α H (Fc-A)), 4.99 (m, 2H, C _α H (Fc-B)). ¹³ C (100 MHz): δ = 12.4 (C ₅ Me ₅), 67.6 (<i>ipso</i> C (Fc-A)), 69.3 (C _β H (Fc-B)), 69.5 (C _β H (Fc-A)), 70.5 (C ₅ H ₅ (Fc-A)), 70.5 (C _α H (Fc-B)), 70.7 (C ₅ H ₅ (Fc-B)), 72.0 (C _α H (Fc-A)), 82.4 (C6), 86.2 (<i>ipso</i> C (Fc-B)), 89.7 (C5)*, 118.4 (C ₅ Me ₅), 137.6 (C1)*, 146.1 (C4)*, 163.7 (C2)*, 168.3 (C3). (* Zuordnung unsicher, Analogie zur Titanverbindung 11).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2898 (w), 2196 (vw, C≡C), 2114 (m, C≡N), 1550 (w), 1492 (m), 1433 (w), 1066 (m), 689 (vs), 500 (vs).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 499 (2) [Cp*Zr(Fc-C≡C-C≡N)(CCN)] ⁺ , 399 (1) [Cp* ₂ Zr(CCN)] ⁺ , 388 (1) [Cp* ₂ Zr(CNH)] ⁺ , 210 (1) [Fc-C ₂] ⁺ , 185 (1) [Fc+H] ⁺ , 135 (59) [Cp*] ⁺ .

4.3.7 *rac*-(ebthi)Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (**13**)



Zu einer Lösung von *rac*-(ebthi)Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**2a**) (0.243 g, 0.5 mmol) in *n*-Hexan wird bei RT unter Rühren Ph-C≡N (0.103 ml, 1.0 mmol) mittels Spritze dazu gegeben. Innerhalb von 12 h bei RT färbt sich die Lösung rot und es bildet sich ein roter Niederschlag. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende rote Rückstand analysiert. C₃₄H₃₄N₂Ti (518.51 g·mol⁻¹).

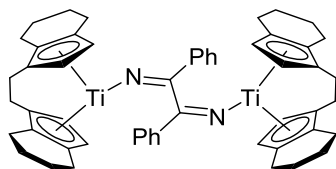
Ausbeute: 0.231 g (0.45 mmol, 88 %).

Schmp.: 90 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 78.76, H: 6.61, N: 5.40; gef.: C: 78.86, H: 6.68, N: 5.37.

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.45, 1.87, 2.14, 2.26, 2.50, 2.68, 2.99 (m, 20H, CH ₂), 5.18 (d, ³ J = 3.1 Hz, 2H, CH=CH), 6.45 (d, ³ J = 3.1 Hz, 2H, CH=CH), 7.03 (m, 6H, Ph), 7.43 (m, 4H, Ph). ¹³ C (75 MHz): δ = 22.4, 23.0, 23.5, 24.2, 28.0 (CH ₂), 106.6, 120.0 (CH=CH), 123.3, 127.5, 128.2 (<i>qC</i> _{ebthi}), 127.8, 129.0, 130.0 (C _{Ph}), 141.7 (<i>ipsoC</i> _{Ph}), 163.0 (C=N).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2906 (w), 1540 (m, C=N), 1487 (w, C=N), 1438 (m), 898 (m), 694 (vs).
MS:	<i>m/z</i> (EI): 518 (2) [M] ⁺ , 312 (13) [<i>rac</i> -(ebthi)Ti] ⁺ , 103 (100) [Ph-C≡N] ⁺ .

4.3.8 *rac*-(ebthi)Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-Ti(*rac*-ebthi) (14)



Zu einer Lösung von *rac*-(ebthi)Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**2a**) (0.242 g, 0.5 mmol) in Toluol wird bei RT Ph-C≡N (0.051 ml, 0.5 mmol) getropft. Beim Erwärmen des Gemisches für 3 h auf 70 °C erfolgt ein Farbumschlag nach orange. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der nun rote Rückstand in warmem *n*-Hexan (50 °C) gelöst. Beim Abkühlen auf RT bilden sich rote Kristalle. C₅₄H₅₈N₂Ti₂ (830.79 g·mol⁻¹).

Ausbeute:	0.169 g (0.20 mmol, 81 %).
Schmp.:	163-165 °C (Zers.).
EA:	ber.: C: 78.07, H: 7.04, N: 3.37; gef.: C: 72.98, H: 6.55, N: 2.27. Trotz Zugabe von V ₂ O ₅ findet nur eine unvollständige Verbrennung statt.
NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.29, 1.53, 2.32, 2.81 (m, 40H, CH ₂), 5.01 (d, ³ J = 2.8 Hz, 4H, CH=CH), 5.19 (d, ³ J = 2.8 Hz, 4H, CH=CH), 7.09 (m, 2H, Ph), 7.41 (m, 8H, Ph). ¹³ C (75 MHz): δ = 23.7, 24.2, 24.5, 24.7, 28.8 (CH ₂), 101.5, 108.5 (CH=CH), 125.8, 126.1, 126.6 (<i>qC</i> _{ebthi}), 128.4, 128.6, 129.0 (C _{Ph}), 138.7 (<i>ipsoC</i> _{Ph}), 141.5 (C=N).

IR:	(ATR cm^{-1}): 2922 (m), 1654 (w, C=N), 1649 (m, C=N), 1629 (w), 1438 (w), 1170 (w), 777 (s), 696 (vs).
MS:	m/z (CI): 830 (1) $[\text{M}]^+$, 520 (51) $[\text{M}-(\text{rac}-(\text{ebthi})\text{Ti})]^+$, 415 (12) $[\frac{1}{2} \text{M}]^+$, 312 (4) $[\text{rac}-(\text{ebthi})\text{Ti}]^+$, 104 (100) $[(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N})+\text{H}]^+$.

4.3.9 NMR-Untersuchungen zur Umwandlung von *rac*-(ebthi)Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (**13**)

Umwandlung durch Erwärmen

13 wird in C_6D_6 gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Beim anschließenden Erwärmen der Lösung auf 50 °C für 14 d erfolgt eine Farbänderung von rot nach orange. Sowohl vor als auch in regelmäßigen Abständen (alle 2 - 3 d) während des Erwärmens werden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gemessen. Die Auswertung zeigt, dass sich **13** komplett zu *rac*-(ebthi)Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-]Ti(*rac*-ebthi) (**14**) und freiem $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}$ umgesetzt hat.

Umwandlung durch Zusatz von H_2

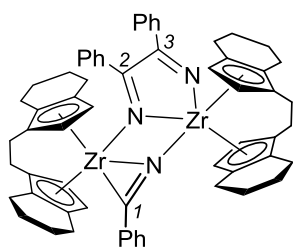
13 wird in C_6D_6 gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Nach mehrmaligem Einfrieren in flüssigem Stickstoff und Entgasen wird die Lösung mit H_2 im Überdruck versetzt. Im Anschluss werden ein ^1H - und ein ^{13}C -NMR-Spektrum gemessen. Hierbei zeigt sich, dass **13** bereits vollständig zu *rac*-(ebthi)Ti(H)[N=C(HPh)] (**13b**) und *rac*-(ebthi)Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-]Ti(*rac*-ebthi) (**14**) umgesetzt wurde. Nach 2 d bei 50 °C hat sich die Lösung orange gefärbt. Die Auswertung der NMR-Spektren ergibt, dass nur noch **14** und freies $\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}$ vorhanden sind.

Hydridspezies: rac-(ebthi)Ti(H)[N=C(HPh)] (**13b**)

NMR: (297 K, C_6D_6)

^1H (300 MHz): $\delta = 8.97$ (d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, N=CH).

^{13}C (75 MHz): $\delta = 136.9$ (*ipso* C_{Ph}), 153.0 (C=N).

4.3.10 [*rac*-(ebthi)Zr]-Komplex (15)

Zu einer Lösung von *rac*-(ebthi)Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2b**) (0.252 g, 0.48 mmol) in Toluol werden bei RT unter Rühren 7.5 Äq. Ph-C≡N (0.367 ml, 3.6 mmol) getropft. Es erfolgt sofort ein Farbumschlag nach blau. Innerhalb von 1.5 h färbt sich das Gemisch rot und es bildet sich ein überwiegend farbloser Niederschlag. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der verbleibende Feststoff zweimal mit warmem *n*-Hexan (50 °C) gewaschen. Beim Abkühlen auf RT bilden sich braune Kristalle. C₆₁H₆₃N₃Zr₂ (1020.62 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.232 g (0.23 mmol, 95 %). (Ausbeute per NMR-Spektroskopie bestimmt.)

Schmp.: 231-232 °C (Zers.).

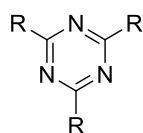
NMR: (297 K, C₆D₆)

¹H (300 MHz): δ = 1.12 - 3.34 (40H, CH₂), 4.98 (d, ³*J* = 2.8 Hz, 1H, CH=CH), 5.16 (d, ³*J* = 2.6 Hz, 1H, CH=CH), 5.22 (d, ³*J* = 2.9 Hz, 1H, CH=CH), 5.54 (d, ³*J* = 2.9 Hz, 1H, CH=CH), 5.79 (d, ³*J* = 2.8 Hz, 1H, CH=CH), 5.89 (d, ³*J* = 2.9 Hz, 1H, CH=CH), 6.33 (d, ³*J* = 2.9 Hz, 1H, CH=CH), 6.49 (d, ³*J* = 2.7 Hz, 1H, CH=CH), 6.97 (m, 1H, Ph), 7.09 (m, 2H, Ph), 7.13 (m, 2H, Ph), 7.19 (m, 1H, Ph), 7.27 (m, 1H, Ph), 7.48 (m, 2H, Ph), 7.61 (m, 2H, Ph), 7.76 (m, 2H, Ph), 8.16 (m, 2H, Ph).

¹³C (75 MHz): δ = 22.4, 22.5, 22.6, 22.8, 22.9, 23.0, 23.2, 23.3, 23.3, 23.4, 23.6, 24.6, 24.7, 24.8, 25.1, 25.4, 27.6, 28.3, 29.2, 29.5 (CH₂), 99.4, 102.8, 103.0, 103.7, 103.9, 105.2, 106.0, 109.4 (CH=CH), 114.2, 116.6, 123.7, 124.8, 125.0, 125.2, 125.5, 125.6, 126.8, 127.0, 127.9, 128.2 (*qC*_{ebthi}), 126.9, 127.2, 127.7, 128.1, 128.3, 128.4, 128.6, 128.9, 129.2 (*C*_{Ph}), 141.3, 143.6, 144.2 (*ipsoC*_{Ph}), 163.7, 178.5 (C2/C3), 242.0 (C1).

IR: (ATR cm⁻¹): 2927 (m), 1601 (w, C1=N), 1547 (w, C=N), 1486 (w, C=N), 1439 (w), 1231 (vs), 1152 (vs), 982 (s), 756 (s), 509 (s).

MS: *m/z* (CI): 1020 (3) [M+2H]⁺, 940 (4) [M-Ph]⁺, 562 (100) [(*rac*-(ebthi)Zr(Ph-C≡N)₂)+2H]⁺, 104 (4) [(Ph-C≡N)+H]⁺.

4.3.11 2,4,6-trisubstituierte Triazine (16a - c)

16a: R = Ph; **16b:** R = *p*Tol, **16c:** R = *o*Tol

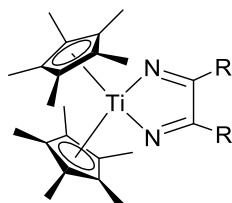
Bei der Synthese des [*rac*-(ebthi)Zr]-Komplexes **15** bildet sich zusätzlich 2,4,6-Triphenyltriazin (**16a**)⁷⁷, das als farblose Nadeln isoliert wird. Bei der Reaktion von *rac*-(ebthi)Zr(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**2b**) (0.048 g, 0.091 mmol bzw. 0.044 g, 0.084 mmol) mit 7.5 Äq. *p*Tol-C≡N (0.082 ml, 0.684 mmol) bzw. *o*Tol-C≡N (0.074 ml, 0.627 mmol) werden ebenfalls die entsprechenden Triazine **16b**⁷⁸ und **16c**⁷⁸ gebildet. Im Falle von **16c** muss das Gemisch nach der Zugabe des Nitrils zusätzlich für 12 h auf 60 °C erwärmt werden.

Ausbeute **16a**: 0.287 g (0.93 mmol, 78 %).

Ausbeute **16b**: 0.014 g (0.04 mmol, 44 %).

Ausbeute **16c**: 0.007 g (0.02 mmol, 30 %).

(Die Ausbeuten wurden per NMR und in Bezug auf die tatsächlich umgesetzte Menge R-C≡N bestimmt.)

4.3.12 Cp*₂Ti[-N=C(R)-C(R)=N-] (17a - d) (R = Aryl)

Cp*₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) wird in Toluol gelöst und 2 Äq. R-C≡N dazu getropft. Beim Erwärmen für 3 d auf 65 °C erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach rot. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der rote Rückstand in *n*-Hexan gelöst und die Lösung auf -78 °C abgekühlt. Dabei bilden sich rote Kristalle.

Cp*₂Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (17a)

Aus Cp*₂Ti(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) (0.489 g, 1.0 mmol) und Ph-C≡N (0.204 ml, 2.0 mmol) bildet sich **17a**. C₃₄H₄₀N₂Ti (524.58 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.452 g (0.86 mmol, 86 %).

Schmp.: 153 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 77.85, H: 7.69, N: 5.34; gef.: C: 77.87, H: 7.73, N: 5.21.

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.80 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 7.06 (m, 6H, Ph), 7.48 (m, 4H, Ph). ¹³ C (75 MHz): δ = 11.7 (C ₅ Me ₅), 120.9 (C ₅ Me ₅), 127.1, 128.4 (C _{Ph}), 142.0 (<i>ipso</i> C _{Ph}), 158.8 (C=N).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2903 (w), 1591 (vw, C=N), 1528 (w, C=N), 1486 (w), 1438 (m), 1374 (m), 806 (s), 692 (vs), 656 (vs).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 524 (1) [M] ⁺ , 422 (14) [M-(Ph-C≡N)] ⁺ , 318 (15) [Cp* ₂ Ti] ⁺ , 135 (13) [Cp*] ⁺ , 104 (100) [(Ph-C≡N)+H] ⁺ .

Cp*₂Ti[-N=C(*p*Tol)-C(*p*Tol)=N-] (17b)

Aus Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) (0.489 g, 1.0 mmol) und *p*Tol-C≡N (0.239 ml, 2.0 mmol) bildet sich **17b**. C₃₆H₄₄N₂Ti (552.61 g·mol⁻¹).

Ausbeute:	0.469 g (0.85 mmol, 85 %).
Schmp.:	164-165 °C (Zers.).
EA:	ber.: C: 78.24, H: 8.03, N: 5.07; gef.: C: 78.59, H: 8.02, N: 4.83.
NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.84 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 2.07 (s, 6H, Me), 6.94 (m, 4H, Ph), 7.47 (m, 4H, Ph). ¹³ C (75 MHz): δ = 11.8 (C ₅ Me ₅), 21.2 (Me), 120.8 (C ₅ Me ₅), 128.4, 128.5 (C _{Ph}), 136.5, 139.8 (<i>ipso</i> C _{Ph} , <i>p</i> -C), 159.0 (C=N).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2906 (m), 1605 (vw, C=N), 1523 (w, C=N), 1503 (m), 1436 (m), 1375 (m), 1176 (m), 904 (s), 817 (vs), 722 (s).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 552 (1) [M] ⁺ , 435 (37) [Cp* ₂ Ti(<i>p</i> Tol-C≡N)] ⁺ , 318 (9) [Cp* ₂ Ti] ⁺ , 118 (100) [(<i>p</i> Tol-C≡N)+H] ⁺ .

Cp*₂Ti[-N=C(*o*Tol)-C(*o*Tol)=N-] (17c)

Aus Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) (0.244 g, 0.5 mmol) und *o*Tol-C≡N (0.118 ml, 1.0 mmol) bildet sich **17c**. Um die Bildung eines Nebenproduktes zu unterdrücken, erfolgte die Reaktion bei 50 °C anstelle von 65 °C. Da die Nebenreaktion allerdings nicht vollständig unterbunden wird, ist **17c** verunreinigt. C₃₆H₄₄N₂Ti (552.61 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.187 g (0.34 mmol, 68 %). (Ausbeute per NMR-Spektroskopie bestimmt.)

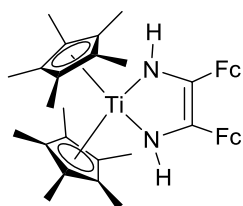
NMR: (297 K, C₆D₆)
¹H (300 MHz): δ = 1.81 (s, 30H, C₅Me₅), 2.59 (s, 6H, Me), 6.92 (m, 4H, Ph), 7.03 (m, 2H, Ph), 7.45 (m, 2H, Ph).
¹³C (75 MHz): δ = 11.9 (C₅Me₅), 22.0 (Me), 121.0 (C₅Me₅), 125.1, 126.9, 130.6, 131.5 (C_{Ph}), 135.4, 139.4 (*ipso*C_{Ph}, *o*-C), 161.1 (C=N).
 MS: *m/z* (CI): 552 (81) [M]⁺, 435 (17) [Cp*₂Ti(*o*Tol-C≡N)]⁺, 318 (16) [Cp*₂Ti]⁺.

Cp*₂Ti[-N=C(Fc)-C(Fc)=N-] (17d)

Fc-C≡N (0.105 g, 0.5 mmol) wird in THF gelöst und zu einer Lösung von Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (3a) (0.122 g, 0.25 mmol) in THF getropft. Beim Erwärmen des entstandenen Gemisches auf 55 °C für 4 d färbt sich die Lösung rot. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der rote Rückstand erneut in THF gelöst und die Lösung auf -78 °C abgekühlt. Dabei bilden sich rote Kristalle. C₄₂H₄₈Fe₂N₂Ti (740.40 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.163 g (0.22 mmol, 89 %).
 Schmp.: 169-170 °C (Zers.).
 EA: ber.: C: 68.13, H: 6.53, N: 3.78; gef.: C: 68.05, H: 6.71, N: 3.55.
 NMR: (297 K, C₆D₆)
¹H (300 MHz): δ = 1.85 (s, 30H, C₅Me₅), 3.98 (m, 4H, C₅H₄), 4.22 (m, 4H, C₅H₄), 4.26 (s, 10H, C₅H₅).
¹³C (75 MHz): δ = 11.8 (C₅Me₅), 67.3, 69.0 (C₅H₄), 69.3 (C₅H₅), 90.9 (*ipso*C₅H₄), 120.1 (C₅Me₅), 156.4 (C=N).
 IR: (ATR cm⁻¹): 2901 (w), 1573 (vw, C=N), 1525 (w, C=N), 1375 (w), 806 (s).
 MS: *m/z* (CI): 740 (100) [M]⁺, 606 (10) [M-Cp*]⁺, 529 (25) [Cp*₂Ti(Fc-C≡N)]⁺, 318 (3) [Cp*₂Ti]⁺, 212 (13) [(Fc-C≡N)+H]⁺.

4.3.13 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{Fc})-\text{N}(\text{H})-]$ (**18**)



Zu einer Lösung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3a**) (0.122 g, 0.25 mmol) in Toluol wird eine Lösung von $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ (0.105 g, 0.5 mmol) in Toluol gegeben. Beim Erwärmen des entstandenen Gemisches auf 80 °C für 6 d erfolgt eine Farbänderung nach rot. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der resultierende Rückstand mit wenig *n*-Hexan gewaschen. Nach dem Lösen des verbleibenden schwarz-roten Feststoffs in warmem *n*-Hexan (50 °C) bilden sich beim langsamen Abkühlen auf RT braune Nadeln. $\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Ti}$ (742.42 g·mol⁻¹).

Schmp.: 344 °C (Zers.).

NMR: (297 K, C_6D_6)

¹H (300 MHz): δ = 1.88 (s, 30H, C_5Me_5), 4.03 (m, 4H, C_5H_4), 4.06 (m, 4H, C_5H_4), 4.15 (s, 10H, C_5H_5), 6.62 (s, 2H, NH).

¹³C (75 MHz): δ = 12.3 (C_5Me_5), 67.2 (C_5H_4), 69.0 (C_5H_5), 70.6 (*ipso* $\text{C}_{\text{C}_5\text{H}_4}$), 115.9 (C_5Me_5). Das Signal von C–NH konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

IR: (ATR cm⁻¹): 3364 (w, NH), 2893 (w), 1574 (w), 1511 (w), 1422 (m), 1371 (m), 804 (s), 464 (vs).

MS: *m/z* (CI): 742 (17) $[\text{M}]^+$, 426 (100) $[(\text{HN-C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{Fc})-\text{NH})+2\text{H}]^+$, 318 (12) $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^+$, 212 (67) $[\text{Fc-C}\equiv\text{N}]^+$, 135 (52) $[\text{Cp}^*]^+$.

4.3.14 NMR-Untersuchungen zur Bildung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}(\text{H})-\text{C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{Fc})-\text{N}(\text{H})-]$ (**18**)

Schrittweises Erwärmen

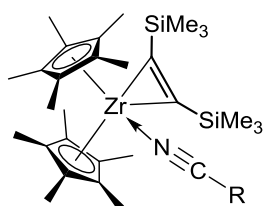
$\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3a**) und $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ (1 : 2) werden in C_6D_6 gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Beim anschließenden Erwärmen der Lösung, zunächst für 8 d auf 40 °C, dann 3 d auf 60 °C, bildet sich $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Fc})-\text{C}(\text{Fc})=\text{N}-]$ (**17d**). Nach weiteren 6 d bei 80 °C hat sich **17d** zu **18** umgesetzt. Zusätzlich zu **17d** und **18** entsteht freies $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$. In regelmäßigen Abständen (alle 2 - 3 d) werden während der Reaktion ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gemessen.

Schrittweises Erwärmen in Gegenwart von Toluol

Die Durchführung dieses Experiments erfolgt analog zum „schrittweisen Erwärmen“ (siehe oben), allerdings werden zusätzlich 4 µl Toluol in das J-Young-NMR-Röhrchen gegeben. Zunächst bildet sich $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Fc})-\text{C}(\text{Fc})=\text{N}-]$ (**17d**) und im zweiten Schritt **18**. Das Toluol liegt nach der Reaktion noch unverändert vor. In regelmäßigen Abständen (alle 2 - 3 d) werden während der Reaktion ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gemessen.

Reaktion von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Fc})-\text{C}(\text{Fc})=\text{N}-]$ (17d**) mit H_2**

17d wird in C_6D_6 gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Die Lösung wird mehrfach mit flüssigem Stickstoff eingefroren, entgast und zum Schluss mit H_2 im Überdruck versetzt. Nach 2.5 Wochen ist die Umsetzung von **17d** zu **18** abgeschlossen. Während dieser Zeit werden in regelmäßigen Abständen (alle 2 - 3 d) ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren gemessen.

4.3.15 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{R-CN})$ (19a - d**) ($\text{R} = \text{Aryl}$)**

$\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) wird in Toluol gelöst und 1 Äq. $\text{R-C}\equiv\text{N}$ mittels Spritze dazu gegeben. Die entstandene Lösung färbt sich sofort tiefblau. Nach einer Stunde bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der dunkelblaue Rückstand in *n*-Hexan gelöst. Beim Abkühlen auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bilden sich blaue Kristalle.

 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(\text{Ph-CN})$ (19a**)**

Aus $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) (0.532 g, 1.0 mmol) und $\text{Ph-C}\equiv\text{N}$ (0.102 ml, 1.0 mmol) bildet sich **19a**. $\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{NSi}_2\text{Zr}$ ($635.20\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.554 g (0.87 mmol, 87 %).

Schmp.: $136\text{ }^\circ\text{C}$ (Zers.).

EA: ber.: C: 66.18, H: 8.41, N: 2.21; gef.: C: 66.01, H: 8.40, N: 2.42.

NMR: (297 K, C_6D_6)

^1H (300 MHz): $\delta = 0.53$ (s, 18H, SiMe_3), 1.82 (s, 30H, C_5Me_5), 6.83 (m, 3H, Ph), 7.42 (m, 2H, Ph).

^{13}C (75 MHz): $\delta = 4.9$ (SiMe_3), 12.3 (C_5Me_5), 112.1, 117.9 (*ipso* C_{Ph} , $\text{C}\equiv\text{N}$), 112.6 (C_5Me_5), 129.5, 130.6, 132.0 (C_{Ph}). Das Signal der C_2 -Gruppe konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

IR: (ATR cm^{-1}): 2895 (m), 2198 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1554 (m), 1445 (m), 1235 (s), 1021 (w), 823 (vs), 680 (s).

MS: m/z (EI): 530 (2) $[\mathbf{3b}]^+$, 463 (1) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N})]^+$, 360 (98) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}]^+$, 170 (14) $[\text{Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3]^+$, 103 (85) $[\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{N}]^+$.

$\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(p\text{Tol-CN})$ (19b**)**

Aus $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) (0.532 g, 1.0 mmol) und $p\text{Tol-C}\equiv\text{N}$ (0.118 ml, 1.0 mmol) bildet sich **19b**. $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{NSi}_2\text{Zr}$ (649.22 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.584 g (0.90 mmol, 90 %).

Schmp.: 152-153 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 66.60, H: 8.54, N: 2.16; gef.: C: 66.25, H: 8.60, N: 2.18.

NMR: (297 K, C_6D_6)

^1H (400 MHz): $\delta = 0.56$ (s, 18H, SiMe_3), 1.78 (s, 3H, Me), 1.84 (s, 30H, C_5Me_5), 6.63 (m, 2H, Ph), 7.34 (m, 2H, Ph).

^{13}C (100 MHz): $\delta = 4.9$ (SiMe_3), 12.0 (C_5Me_5), 21.4 (Me), 112.4 (C_5Me_5), 130.2, 131.0 (C_{Ph}), 143.2 (*p*-C). Die restlichen Signale konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

IR: (ATR cm^{-1}): 2895 (m), 2210 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1553 (m), 1236 (m), 852 (vs), 811 (vs).

MS: m/z (CI): 530 (71) $[\mathbf{3b}]^+$, 477 (100) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}(p\text{Tol-C}\equiv\text{N})]^+$, 360 (93) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}]^+$.

$\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)(o\text{Tol-CN})$ (19c**)**

Aus $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) (0.532 g, 1.0 mmol) und $o\text{Tol-C}\equiv\text{N}$ (0.118 ml, 1.0 mmol) bildet sich **19c**. $\text{C}_{36}\text{H}_{55}\text{NSi}_2\text{Zr}$ (649.22 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.571 g (0.88 mmol, 88 %).

Schmp.: 140-142 °C (Zers.).

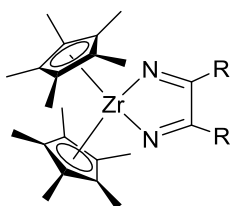
EA: ber.: C: 66.60, H: 8.54, N: 2.16; gef.: C: 66.70, H: 8.53, N: 2.15.

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 0.50 (s, 18H, SiMe ₃), 1.82 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 2.28 (s, 3H, Me), 6.42 (m, 2H, Ph), 6.58 (m, 1H, Ph), 7.28 (m, 2H, Ph). ¹³ C (75 MHz): δ = 4.8 (SiMe ₃), 12.3 (C ₅ Me ₅), 21.0 (Me), 112.9, 126.6 (<i>ipso</i> C _{Ph} , C≡N), 113.8 (C ₅ Me ₅), 130.8, 132.5, 132.8 (C _{Ph}), 141.2 (<i>o</i> -C). Das Signal der C ₂ -Gruppe konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden.
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2896 (m), 2144 (w, C≡N), 1549 (m), 1234 (s), 827 (vs), 753 (vs).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 530 (76) [3b] ⁺ , 477 (98) [Cp* ₂ Zr(<i>o</i> Tol-C≡N)] ⁺ , 360 (90) [Cp* ₂ Zr] ⁺ , 118 (100) [(<i>o</i> Tol-C≡N)+H] ⁺ .

Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)(Fc-CN) (19d**)**

Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.266 g, 0.5 mmol) und Fc-C≡N (0.105 g, 0.5 mmol) bildet sich **19d**, wobei Fc-C≡N vor der Zugabe in Toluol gelöst werden muss. C₃₉H₅₇FeNSi₂Zr (743.12 g·mol⁻¹).

Ausbeute:	0.301 g (0.41 mmol, 81 %).
Schmp.:	161 °C (Zers.).
EA:	ber.: C: 63.03, H: 7.73, N: 1.88; gef.: C: 63.10, H: 7.60, N: 1.73.
NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 0.57 (s, 18H, SiMe ₃), 1.84 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 3.85 (m, 2H, C ₅ H ₄), 4.06 (s, 5H, C ₅ H ₅), 4.31 (m, 2H, C ₅ H ₄). ¹³ C (75 MHz): δ = 5.0 (SiMe ₃), 12.4 (C ₅ Me ₅), 53.9 (<i>ipso</i> C _{C₅H₄}), 70.7 (C ₅ H ₅), 71.1, 71.4 (C ₅ H ₄), 112.3 (C ₅ Me ₅). Die Signale der restlichen quartären C-Atome konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden.
IR:	(Nujol cm ⁻¹): 2150 (w, C≡N), 1550 (w), 1459 (s), 1028 (w), 823 (m).
MS:	<i>m/z</i> (EI): 360 (97) [Cp* ₂ Zr] ⁺ , 211 (45) [Fc-C≡N] ⁺ , 170 (6) [Me ₃ SiC≡CSiMe ₃] ⁺ .

4.3.16 Cp*₂Zr[-N=C(R)-C(R)=N-] (20a - d) (R = Aryl)

Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) wird in Toluol gelöst und 2 Äq. R-C≡N mittels Spritze dazu gegeben. Beim Erwärmen der Lösung für 14 - 21 d auf 65 °C erfolgt ein Farbumschlag von blau nach gelb. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbe Rückstand in warmem *n*-Hexan (50 °C) gelöst. Beim Abkühlen auf RT bilden sich gelbe Kristalle.

Cp*₂Zr[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (20a)

Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.532 g, 1.0 mmol) und Ph-C≡N (0.204 ml, 2.0 mmol) bildet sich **20a**. C₃₄H₄₀N₂Zr (567.92 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.505 g (0.89 mmol, 89 %).

Schmp.: 190-194 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 71.91, H: 7.10, N: 4.93; gef.: C: 71.71, H: 7.29, N: 4.88.

NMR: (297 K, C₆D₆)

¹H (300 MHz): δ = 1.84 (s, 30H, C₅Me₅), 7.07 (m, 6H, Ph), 7.55 (m, 4H, Ph).

¹³C (75 MHz): δ = 11.0 (C₅Me₅), 119.2 (C₅Me₅), 127.5, 128.5 (C_{Ph}), 143.1 (*ipso*C_{Ph}), 167.4 (C=N).

IR: (ATR cm⁻¹): 2904 (w), 1642 (w, C=N), 1575 (vw, C=N), 1539 (s), 1377 (m), 899 (s), 692 (vs), 591 (vs).

MS: *m/z* (CI): 568 (27) [M+2H]⁺, 463 (92) [M-(Ph-C≡N)]⁺.

Cp*₂Zr[-N=C(*p*Tol)-C(*p*Tol)=N-] (20b)

Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.532 g, 1.0 mmol) und *p*Tol-C≡N (0.239 ml, 2.0 mmol) bildet sich **20b**. C₃₆H₄₄N₂Zr (595.97 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.492 g (0.83 mmol, 83 %).

Schmp.: 126-129 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 72.55, H: 7.44, N: 4.70; gef.: C: 72.58, H: 7.43, N: 4.48.

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.86 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 2.06 (s, 6H, Me), 6.94 (m, 4H, Ph), 7.55 (m, 4H, Ph). ¹³ C (75 MHz): δ = 11.1 (C ₅ Me ₅), 21.2 (Me), 119.1 (C ₅ Me ₅), 128.4, 128.6 (C _{Ph}), 136.9, 140.8 (<i>ipso</i> C _{Ph} , <i>p</i> -C), 167.6 (C=N).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2903 (m), 1637 (w, C=N), 1604 (w, C=N), 1540 (m), 1504 (m), 1175 (m), 817 (vs), 494 (s).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 594 (4) [M] ⁺ , 477 (3) [M-(<i>p</i> Tol-C≡N)] ⁺ , 118 (91) [(<i>p</i> Tol-C≡N)+H] ⁺ .

Cp*₂Zr[-N=C(*o*Tol)-C(*o*Tol)=N-] (20c)

Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.266 g, 0.5 mmol) und *o*Tol-C≡N (0.118 ml, 1.0 mmol) bildet sich **20c**. C₃₆H₄₄N₂Zr (595.97 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.258 g (0.43 mmol, 87 %).

Schmp.: 160-162 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 72.55, H: 7.44, N: 4.70; gef.: C: 71.23, H: 7.29, N: 4.07. Trotz Zugabe von V₂O₅ findet nur eine unvollständige Verbrennung statt.

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.85 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 2.66 (s, 6H, Me), 6.94 (m, 4H, Ph), 7.02 (m, 2H, Ph), 7.47 (m, 2H, Ph). ¹³ C (75 MHz): δ = 11.2 (C ₅ Me ₅), 21.6 (Me), 119.4 (C ₅ Me ₅), 125.0, 127.1, 129.9, 131.2 (C _{Ph}), 135.6, 140.9 (<i>ipso</i> C _{Ph} , <i>o</i> -C), 169.7 (C=N).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2900 (m), 1654 (w, C=N), 1601 (m, C=N), 1487 (vs), 760 (vs).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 596 (10) [M+2H] ⁺ , 477 (2) [M-(<i>o</i> Tol-C≡N)] ⁺ , 360 (3) [Cp* ₂ Zr] ⁺ , 118 (64) [(<i>o</i> Tol-C≡N)+H] ⁺ .

Cp*₂Zr[-N=C(Fc)-C(Fc)=N-] (20d)

Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.133 g, 0.25 mmol) und Fc-C≡N (0.105 g, 0.5 mmol) bildet sich **20d**, wobei Fc-C≡N vor der Zugabe in Toluol gelöst werden muss. C₄₂H₄₈Fe₂N₂Zr (783.76 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.166 g (0.21 mmol, 85 %).

Schmp.: 210-211 °C (Zers.).

EA:	ber.: C: 64.36, H: 6.17, N: 3.57; gef.: C: 64.34, H: 6.44, N: 3.34.
NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.87 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 4.02 (m, 4H, C ₅ H ₄), 4.31 (s, 10H, C ₅ H ₅), 4.33 (m, 4H, C ₅ H ₄). ¹³ C (75 MHz): δ = 11.1 (C ₅ Me ₅), 67.5, 69.9 (C ₅ H ₄), 69.5 (C ₅ H ₅), 91.7 (<i>ipso</i> C ₅ H ₄), 118.5 (C ₅ Me ₅), 165.3 (C=N).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2899 (w), 1618 (w, C=N), 1580 (vw, C=N), 1105 (m), 807 (s).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 782 (83) [M] ⁺ , 571 (16) [Cp* ₂ Zr(Fc-C≡N)] ⁺ , 360 (7) [Cp* ₂ Zr] ⁺ , 211 (24) [Fc-C≡N] ⁺ .

4.3.17 NMR-Untersuchung der Reaktion von **19a** zu **20a**

Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)(Ph-C≡N) (**19a**) wird in C₆D₆ gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Beim anschließenden Erwärmen auf 65 °C für 14 d verändert sich die Farbe von blau nach gelb. Die Auswertung der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, gemessen vor und nach dem Erwärmen, zeigt, dass sich **19a** komplett zu Cp*₂Zr[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (**20a**), Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**)^{19d} und freiem Me₃SiC≡CSiMe₃ umgesetzt hat.

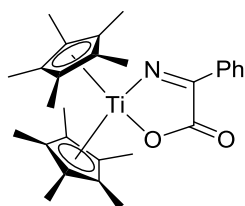
4.3.18 Umsetzungen von Cp*₂M[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (**17a** und **20a**) mit HCl

Cp*₂Ti[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (17a**) mit HCl – Synthese von Cp*₂TiCl₂ (**21a**)**

17a (0.147 g, 0.28 mmol) wird in Diethylether gelöst und auf -78 °C gekühlt. Im Anschluss werden 0.28 ml etherische HCl (HCl in Diethylether, 2.0 M) mittels Spritze dazu gegeben, woraufhin sich sofort ein grüner Feststoff bildet. Nach dem Erwärmen auf RT ist die Lösung rot und der Feststoff braun. Das Gemisch wird filtriert und beide Fraktionen per NMR-Spektroskopie und MS analysiert. Die Auswertung ergibt, dass sich **21a** gebildet hat.

Cp*₂Zr[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (20a**) mit HCl – Synthese von Cp*₂ZrCl₂ (**21b**)**

Die Umsetzung von **20a** mit HCl erfolgt analog zu der von **17a**. Die Analyse des erhaltenen gelben Feststoffs per NMR-Spektroskopie und MS ergibt, dass es sich um **21b** handelt.

4.3.19 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-]$ (**22**)

In eine Lösung von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-]$ (**17a**) (0.120 g, 0.23 mmol) in Toluol wird bei RT unter Rühren für 30 min trockenes CO_2 eingeleitet. Die Farbe der Lösung verändert sich hierbei nicht. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand in THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Hierbei bilden sich orangefarbene Kristalle. $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{NO}_2\text{Ti}$ ($465.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.092 g (0.20 mmol, 86 %).

Schmp.: $176\text{--}178^\circ\text{C}$ (Zers.).

EA: ber.: C: 72.25, H: 7.58, N: 3.01; gef.: C: 72.24, H: 7.47, N: 3.26.

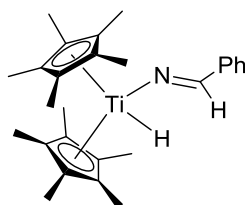
NMR: (297 K, C_6D_6)

^1H (300 MHz): $\delta = 1.66$ (s, 30H, C_5Me_5), 7.32 (m, 3H, Ph), 8.69 (m, 2H, Ph).

^{13}C (75 MHz): $\delta = 11.5$ (C_5Me_5), 124.0 (C_5Me_5), 128.5, 129.1, 129.6 (C_{Ph}), 138.0 (*ipso* C_{Ph}), 157.0 ($\text{C}=\text{N}$), 166.1 ($\text{C}=\text{O}$).

IR: (ATR cm^{-1}): 2900 (w), 1654 (vs, $\text{C}=\text{O}$), 1622 (w), 1580 (vw), 1483 (w), 1195 (s), 951 (m), 696 (vs).

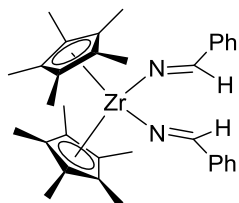
MS: m/z (CI): 466 (6) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 318 (2) $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]^+$, 135 (76) $[\text{Cp}^*]^+$.

4.3.20 Umsetzungen von $\text{Cp}^*_2\text{M}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-]$ (**17a** und **20a**) mit H_2 $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-]$ (**17a**) mit H_2 – Synthese von $\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{H})[\text{N}=\text{C}(\text{HPh})]$ (**23a**)

17a wird in C_6D_6 gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Die Lösung wird mehrfach mit flüssigem Stickstoff eingefroren, entgast und zum Schluss mit H_2 im Überdruck versetzt. Beim anschließenden Erwärmen auf 65°C für 3 d verändert sich die Farbe der Lösung nicht. **23a** konnte nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden, da es sich bereits beim Entfernen aller flüchtigen Bestandteile zersetzt. $\text{C}_{27}\text{H}_{37}\text{NTi}$ ($423.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

NMR: (297 K, C₆D₆)
¹H (300 MHz): δ = 1.85 (s, 30H, C₅Me₅), 2.06 (s, 1H, Ti-H), 7.40 (m, 3H, Ph), 7.75 (m, 2H, Ph), 8.79 (d, ³J = 3.8 Hz, 1H, N=CH).
¹³C (75 MHz): δ = 12.3 (C₅Me₅), 113.8 (C₅Me₅), 127.0, 128.7, 129.6 (C_{Ph}), 136.9 (*ipso*C_{Ph}), 153.0 (C=N).

Cp*₂Zr[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (20a) mit H₂ – Synthese von Cp*₂Zr[N=C(HPh)]₂ (24)



20a wird in Toluol gelöst und in ein Druckschlenkgefäß mit Teflonhahn überführt. Die Lösung wird mehrfach in flüssigem Stickstoff eingefroren, entgast und zum Schluss mit H₂ im Überdruck versetzt. Beim Erwärmen der Lösung für 3 d auf 65 °C verändert sich die Farbe nach orange. Das Gemisch wird in einen Schlenk-Kolben überführt und alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Das verbleibende orangefarbene Öl von **24** wird analysiert. C₃₄H₄₂N₂Zr (569.93 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.111 g (0.19 mmol, 82 %).

NMR: (297 K, C₆D₆)
¹H (300 MHz): δ = 1.78 (s, 30H, C₅Me₅), 7.20 (m, 2H, Ph), 7.34 (m, 4H, Ph), 7.77 (m, 4H, Ph), 9.66 (s, 2H, N=CH).
¹³C (75 MHz): δ = 11.5 (C₅Me₅), 116.6 (C₅Me₅), 127.3, 128.8, 129.3 (C_{Ph}), 140.1 (*ipso*C_{Ph}), 157.6 (C=N).

IR: (ATR cm⁻¹): 2902 (m), 1654 (s), 1596 (w), 1376 (s), 1022 (s), 742 (vs).

MS: *m/z* (CI): 568 (100) [M]⁺, 464 (61) [Cp*₂Zr(N=CHPh)]⁺, 360 (4) [Cp*₂Zr]⁺.

NMR-Untersuchung der Reaktion von Cp*₂Zr[-N=C(Ph)-C(Ph)=N-] (20a) mit H₂

20a wird in C₆D₆ gelöst und in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Die Lösung wird mehrfach in flüssigem Stickstoff eingefroren, entgast und zum Schluss mit H₂ im Überdruck versetzt. Bei RT bildet sich zunächst Cp*₂Zr(H)[N=C(HPh)] (**23b**) und innerhalb von 12 h auch Cp*₂Zr[N=C(HPh)]₂ (**24**) zu einem sehr geringen Anteil. Nach dem Erwärmen der

Lösung auf 65 °C für 3 d ist nur noch **24** vorhanden. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden vor und nach der Zugabe von H_2 , nach 12 h bei RT und nach 3 d bei 65 °C gemessen.

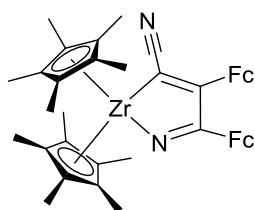
*Hydridspezies: $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\text{H})[\text{N}=\text{C}(\text{HPh})]$ (**23b**)*

NMR: (297 K, C_6D_6)

^1H (300 MHz): $\delta = 1.93$ (s, 30H, C_5Me_5), 4.86 (s, 1H, Zr-H), 7.19 (m, 3H, Ph), 7.79 (m, 2H, Ph), 9.21 (d, $^3J = 1.9$ Hz, 1H, $\text{N}=\text{CH}$).

^{13}C (75 MHz): $\delta = 11.9$ (C_5Me_5), 115.1 (C_5Me_5), 127.5, 128.8 (C_{Ph}), 131.9 (*ipso* C_{Ph}), 160.2 ($\text{C}=\text{N}$).

4.3.21 $\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}=\text{C}(\text{Fc})-\text{C}(\text{Fc})=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})-]$ (**25**)



$\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}=\text{C}(\text{Fc})-\text{C}(\text{Fc})=\text{N}-]$ (**20d**) (0.100 g, 0.13 mmol) wird in Toluol gelöst und zu einer Lösung von $\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ (0.030 g, 0.013 mmol) in Toluol gegeben. Beim Erwärmen der Lösung für 3 d auf 40 °C erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach tiefrot und es bildet sich ein dunkelroter Niederschlag. Die Lösung wird abfiltriert und der rote Rückstand im Vakuum getrocknet und analysiert. $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{Zr}$ ($807.78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.075 g (0.09 mmol, 73 %).

Schmp.: 156-157 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 65.42, H: 5.99, N: 3.47; gef.: C: 65.07, H: 5.87, N: 3.98. Trotz Zugabe von V_2O_5 findet nur eine unvollständige Verbrennung statt.

NMR: (297 K, C_6D_6)

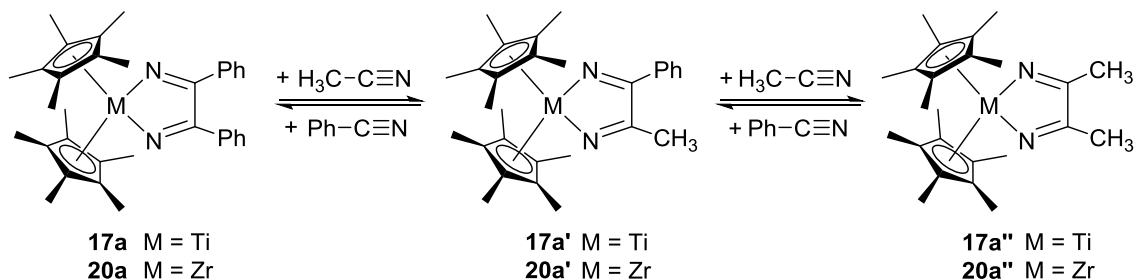
^1H (300 MHz): $\delta = 1.90$ (s, 30H, C_5Me_5), 3.99, 4.01, 4.15, 4.61 (4 x m, je 2H, C_5H_4), 4.19, 4.37 (2 x s, je 5H, C_5H_5).

^{13}C (75 MHz): $\delta = 11.2$ (C_5Me_5), 66.8, 67.8, 70.2, 70.4 (C_5H_4), 69.5 (C_5H_5), 70.1 (C_5H_5), 85.9, 95.6 (*ipso* $\text{C}_{\text{C}_5\text{H}_4}$), 119.3 (C_5Me_5), 123.9 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 167.1, 167.2 ($\text{C}=\text{N}$, $\alpha\text{C}=\beta\text{C}$), 169.5 ($\alpha\text{C}=\beta\text{C}$).

IR: (ATR cm^{-1}): 2903 (w), 2136 (w, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1578 (w), 1377 (w), 1106 (m), 814 (s).

MS: m/z (CI): 806 (4) $[M]^+$, 446 (2) $[(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{N})+(\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N})]^+$, 235 (3) $[\text{Fc}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}]^+$.

4.3.22 Umsetzungen von $\text{Cp}^*_2\text{M}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-]$ (17a und 20a) mit $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$



$\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-]$ (17a) mit $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$

17a wird mit $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ versetzt. Die Lösung färbt sich langsam rot und nach 3 h bei RT ist das gesamte Edukt gelöst. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der verbleibende dunkelrote Feststoff setzt sich aus den oben gezeigten Verbindungen 17a, 17a' und 17a'' zusammen.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 297 K):

17a': $\delta = 1.75$ (s, 30H, C_5Me_5), 2.08 (s, 3H, CH_3), 6.91 (m, 1H, Ph), 7.41 (m, 4H, Ph).

17a'': $\delta = 1.82$ (s, 30H, C_5Me_5).

MS: m/z (CI): 464 (2) $[17a'+2\text{H}]^+$, 144 (2) $[(\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{N})+\text{H}]^+$.

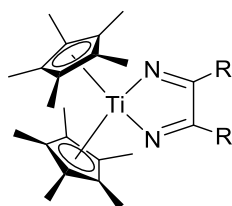
$\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-]$ (20a) mit $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$

20a wird mit $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ versetzt. Die Lösung färbt sich langsam grün und nach 3 h bei RT ist das gesamte Edukt gelöst. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende grüne Feststoff setzt sich aus den oben gezeigten Verbindungen 20a, 20a' und 20a'' zusammen.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 297 K):

20a': $\delta = 1.83$ (s, 30H, C_5Me_5), 3.52 (s, 3H, CH_3), 7.93 (m, 4H, Ph).

20a'': $\delta = 1.78$ (s, 30H, C_5Me_5).

4.3.23 Cp*₂Ti[-N=C(R)-C(R)=N-] (26a - b) (R = Pyridyl)

Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) wird in Toluol gelöst und 2 Äq. R-C≡N dazu getropft. Innerhalb von 24 h bei RT erfolgt ein Farbumschlag von gelb nach rot. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der rote Rückstand in *n*-Hexan gelöst und die Lösung auf -78 °C abgekühlt. Dabei bilden sich rote Kristalle.

Cp*₂Ti[-N=C(2-Py)-C(2-Py)=N-] (26a)

Aus Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) (0.244 g, 0.5 mmol) und 2-Cyanopyridin (0.100 ml, 1.0 mmol) bildet sich **26a**. C₃₂H₃₈N₄Ti (526.55 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.237 g (0.45 mmol, 90 %).

Schmp.: 160 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 72.99, H: 7.27, N: 10.64; gef.: C: 72.94, H: 7.27, N: 10.70.

NMR: (297 K, C₆D₆)

¹H (300 MHz): δ = 1.88 (s, 30H, C₅Me₅), 6.58 (m, 2H, Py), 7.20 (m, 2H, Py), 7.54 (m, 2H, Py), 8.19 (m, 2H, Py).

¹³C (75 MHz): δ = 11.8 (C₅Me₅), 121.2 (C₅Me₅), 121.2, 121.8, 135.4, 147.4 (C_{Py}), 158.3 (*ipso*C_{Py}), 160.3 (C=N).

IR: (ATR cm⁻¹): 2896 (w), 1581 (w, C=N), 1560 (m, C=N), 1375 (m), 740 (s).

MS: *m/z* (CI): 526 (15) [M]⁺, 422 (27) [M-(2-Py-C≡N)]⁺, 318 (8) [Cp*₂Ti]⁺, 135 (48) [Cp*]⁺.

Cp*₂Ti[-N=C(4-Py)-C(4-Py)=N-] (26b)

Aus Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) (0.244 g, 1.0 mmol) und 4-Cyanopyridin (0.104 g, 1.0 mmol) bildet sich **26b**, wobei das Nitril vor der Zugabe in Toluol gelöst werden muss. C₃₂H₃₈N₄Ti (526.55 g·mol⁻¹).

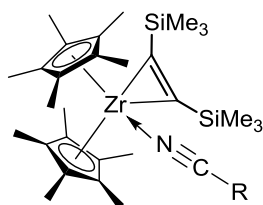
Ausbeute: 0.225 g (0.43 mmol, 86 %).

Schmp.: 188 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 72.99, H: 7.27, N: 10.64; gef.: C: 72.91, H: 7.24, N: 10.69.

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (300 MHz): δ = 1.68 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 7.02 (m, 4H, Py), 8.53 (m, 4H, Py). ¹³ C (75 MHz): δ = 11.6 (C ₅ Me ₅), 121.4 (C ₅ Me ₅), 122.1, 128.3 (C _{Py}), 146.3 (<i>ipso</i> C _{Py}), 155.1 (C≡N).
IR:	(ATR cm ⁻¹): 2904 (w), 1590 (s, C=N), 1538 (w, C=N), 1404 (m), 1375 (w), 821 (m), 658(s).
MS:	<i>m/z</i> (CI): 526 (3) [M] ⁺ , 422 (32) [M-(4-Py-C≡N)] ⁺ , 318 (2) [Cp* ₂ Ti] ⁺ , 135 (14) [Cp*] ⁺ .

4.3.24 Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)(R-CN) (27a - b) (R = Pyridyl)



Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) wird in ein J-Young-NMR-Röhrchen überführt und in C₆D₆ gelöst. Durch die Zugabe von 1 Äq. des Nitrils färbt sich die Lösung blau. Im Anschluss werden direkt ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren gemessen. Aufgrund von Folgereaktionen können **27a** und **27b** nicht isoliert und vollständig charakterisiert werden.

Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)(2-Py-CN) (**27a**)

Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.053 g, 0.1 mmol) und 2-Cyanopyridin (0.010 ml, 0.1 mmol) bildet sich **27a**. C₃₄H₅₂N₂Si₂Zr (636.20 g·mol⁻¹).

NMR:	(297 K, C ₆ D ₆) ¹ H (400 MHz): δ = 0.39 (s, 18H, SiMe ₃), 1.82 (s, 30H, C ₅ Me ₅), 6.33 (m, 1H, Py), 6.75 (m, 1H, Py), 7.18 (m, 1H, Py), 8.13 (m, 1H, Py). ¹³ C (100 MHz): δ = 4.6 (SiMe ₃), 12.2 (C ₅ Me ₅), 118.0 (C≡N od. <i>ipso</i> C _{Py}), 120.2 (C ₅ Me ₅), 124.8, 125.6, 136.5, 151.4 (C _{Py}), 132.3 (C≡N od. <i>ipso</i> C _{Py}). Das Signal der C ₂ -Gruppe konnte nicht zweifelsfrei identifiziert werden.
------	---

Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃)(4-Py-CN) (27b)

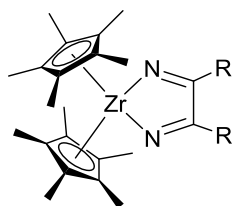
Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.053 g, 0.1 mmol) und 4-Cyanopyridin (0.011 g, 0.1 mmol) bildet sich **27b**. Die Substanzen werden gemeinsam eingewogen. C₃₄H₅₂N₂Si₂Zr (636.20 g·mol⁻¹).

NMR: (297 K, C₆D₆)

¹H (400 MHz): δ = 0.47 (s, 18H, SiMe₃), 1.75 (s, 30H, C₅Me₅), 6.75 (s, 2H, Py), 8.26 (s, 2H, Py).

¹³C (100 MHz): δ = 4.8 (SiMe₃), 12.3 (C₅Me₅), 112.2 (C₅Me₅), 118.0 (C≡N od. *ipso*C_{Py}), 120.4, 151.0 (C_{Py}). Die restlichen Signale konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

4.3.25 Cp*₂Zr[-N=C(R)-C(R)=N-] (28a - b) (R = Pyridyl)



Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) wird in Toluol gelöst und 2 Äq. R-C≡N dazu getropft. Innerhalb von 1 h bei RT erfolgt ein Farbumschlag von blau nach gelb. Nach 48 h bei RT werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der gelbe Rückstand in *n*-Hexan gelöst und die Lösung auf -78 °C abgekühlt. Dabei bilden sich gelbe Kristalle.

Cp*₂Zr[-N=C(2-Py)-C(2-Py)=N-] (28a)

Aus Cp*₂Zr(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3b**) (0.266 g, 0.5 mmol) und 2-Cyanopyridin (0.100 ml, 1.0 mmol) bildet sich **28a**. C₃₂H₃₈N₄Zr (569.91 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.236 g (0.41 mmol, 83 %).

Schmp.: 154 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 67.44, H: 6.72, N: 9.83; gef.: C: 66.42, H: 6.22, N: 9.23. Trotz Zugabe von V₂O₅ findet nur eine unvollständige Verbrennung statt.

NMR: (297 K, C₆D₆)

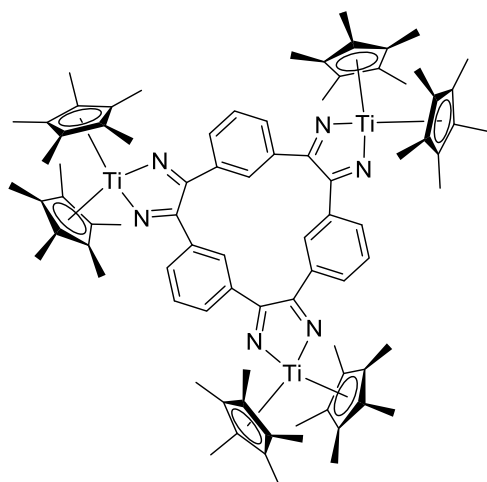
¹H (400 MHz): δ = 1.90 (s, 30H, C₅Me₅), 6.59 (m, 2H, Py), 7.23 (m, 2H, Py), 7.71 (m, 2H, Py), 8.16 (m, 2H, Py).

	^{13}C (100 MHz): $\delta = 11.1$ (C_5Me_5), 119.5 (C_5Me_5), 121.5, 122.0, 135.4, 147.2 (C_{Py}), 159.4 (<i>ipso</i> C_{Py}), 168.3 ($\text{C}=\text{N}$).
IR:	(ATR cm^{-1}): 2903 (m), 1654 (m, $\text{C}=\text{N}$), 1583 (m, $\text{C}=\text{N}$), 1430 (s), 1022 (w), 991 (m), 744 (vs).
MS:	m/z (CI): 570 (2) $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 464 (2) $[\text{M}-(2\text{-Py-C}\equiv\text{N})]^+$, 135 (100) $[\text{Cp}^*]^+$.

$\text{Cp}^*_2\text{Zr}[-\text{N}=\text{C}(4\text{-Py})-\text{C}(4\text{-Py})=\text{N}-]$ (28b**)**

Aus $\text{Cp}^*_2\text{Zr}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3b**) (0.266 g, 0.5 mmol) und 4-Cyanopyridin (0.104 g, 1.0 mmol) bildet sich **28b**, wobei das Nitril vor der Zugabe in Toluol gelöst werden muss. $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{Zr}$ (569.91 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute:	0.250 g (0.44 mmol, 88 %).
Schmp.:	137 °C (Zers.).
EA:	ber.: C: 67.44, H: 6.72, N: 9.83; gef.: C: 67.40, H: 6.67, N: 9.93.
NMR:	(297 K, C_6D_6) ^1H (400 MHz): $\delta = 1.73$ (s, 30H, C_5Me_5), 7.08 (m, 4H, Py), 8.53 (m, 4H, Py). ^{13}C (100 MHz): $\delta = 10.9$ (C_5Me_5), 119.7 (C_5Me_5), 122.1, 150.2 (C_{Py}), 147.5 (<i>ipso</i> C_{Py}), 163.6 ($\text{C}=\text{N}$).
IR:	(ATR cm^{-1}): 2904 (m), 1637 (w, $\text{C}=\text{N}$), 1589 (s, $\text{C}=\text{N}$), 1377 (m), 520 (s).
MS:	m/z (EI): 570 (2) $[\text{M}+2\text{H}]^+$, 464 (3) $[\text{M}-(4\text{-py-C}\equiv\text{N})]^+$, 360 (60) $[\text{Cp}^*_2\text{Zr}]^+$, 135 (20) $[\text{Cp}^*]^+$, 104 (48) $[4\text{-py-C}\equiv\text{N}]^+$.

4.3.26 Trinuklearer [Cp*₂Ti]-Komplex (**29**)

Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) (0.245 g, 0.5 mmol) und 1,3-Dicyanobenzol (0.064 g, 0.5 mmol) werden in Toluol gelöst. Nach einem Tag bei RT ist die Lösung rot. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der rote Rückstand mit kaltem *n*-Hexan gewaschen und der verbleibende rot-orange Feststoff getrocknet. Kristalle von **29** bilden sich beim langsamen Abkühlen einer warmen *n*-Pentan-Lösung (50 °C) auf RT. C₈₄H₁₀₂N₆Ti₃ (1339.35 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.165 g (0.12 mmol, 74 %).

Schmp.: > 350 °C.

EA: ber.: C: 75.33, H: 7.68, N: 6.27; gef.: C: 75.44, H: 7.93, N: 6.38.

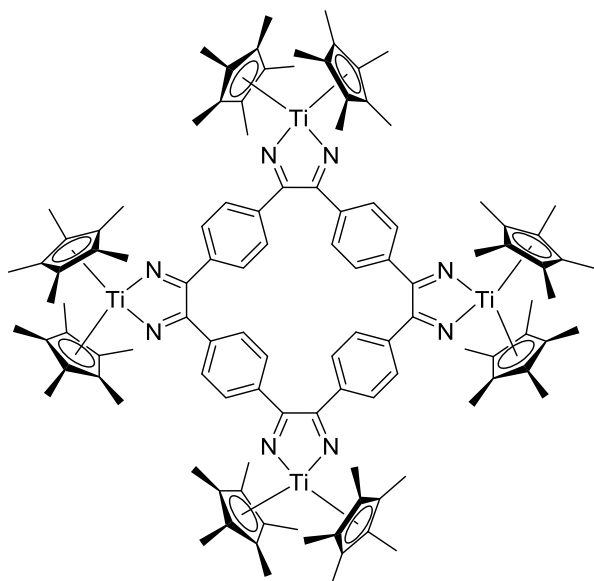
NMR: (297 K, C₆D₆)

¹H (300 MHz): δ = 1.85 (s, 90H, C₅Me₅), 7.24 (m, 6H, C₆H₄), 7.51 (m, 6H, C₆H₄).

¹³C (75 MHz): δ = 12.0 (C₅Me₅), 120.8 (C₅Me₅), 126.2, 127.8, 128.1 (C₆H₄), 141.7 (*ipso*C₆H₄), 160.0 (C=N).

IR: (ATR cm⁻¹): 2903 (m), 1586 (w, C=N), 1524 (w, C=N), 1375 (s), 797 (vs).

MS: *m/z* (CI): 1340 (1) [M]⁺, 1264 (1) [M-C₆H₄]⁺, 892 (1) [Cp*₂Ti(C₆H₄(C≡N)₂)₂]⁺, 446 (11) [Cp*₂Ti(C₆H₄(C≡N)₂)]⁺, 135 (63) [Cp*]⁺.

4.3.27 Tetranuklearer [Cp*₂Ti]-Komplex (**30**)

Cp*₂Ti(η²-Me₃SiC₂SiMe₃) (**3a**) (0.244 g, 0.5 mmol) und 1,4-Dicyanobenzol (0.064 mg, 0.5 mmol) werden unter Rühren in Toluol gelöst. Im Anschluss verbleibt die Lösung ohne Rühren über Nacht bei RT, wobei sich tiefrote Kristalle von **30** bilden. Diese werden von der Lösung getrennt und ausgewogen. C₁₁₂H₁₃₆N₈Ti₄ · C₇H₈ (1877.94 g·mol⁻¹).

Ausbeute: 0.180 g (0.10 mmol, 76 %).

Schmp.: 316 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 76.11, H: 7.73, N: 5.97; gef.: C: 76.28, H: 7.47, N: 6.27.

NMR: (297 K, C₆D₆)

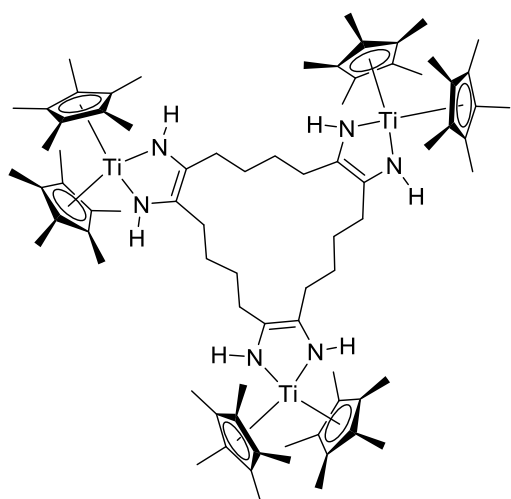
¹H (300 MHz): δ = 1.84 (s, 120H, C₅Me₅), 7.33 (s, 16H, C₆H₄).

¹³C (75 MHz): δ = 11.8 (C₅Me₅), 120.8 (C₅Me₅), 129.3 (C₆H₄), 140.2 (*ipso*C₆H₄), 159.5 (C=N).

IR: (ATR cm⁻¹): 2902 (m), 1601 (vw, C=N), 1527 (w, C=N), 1433 (m), 902 (vs).

MS: *m/z* (CI): 370 (1) [Cp*₂Ti(C≡N)₂]⁺, 344 (1) [Cp*₂Ti(C≡N)]⁺, 135 (44) [Cp*]⁺.

4.3.28 Trinuklearer 1,4-Diazabuta-1,3-dien-Komplex (31)



$\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (**3a**) (0.244 g, 0.5 mmol) wird in Toluol gelöst und Adiponitril (0.056 ml, 0.5 mmol) mittels Spritze dazu gegeben. Beim Erwärmen der Lösung auf 50 °C für 3 d erfolgt ein Farbumschlag nach rot. Im Anschluss werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende rote Feststoff mit *n*-Hexan versetzt. Nach dem Erwärmen des Gemisches auf 50 °C wird dieses warm filtriert und bildet beim anschließenden Abkühlen auf RT orange Kristalle von **31**. $\text{C}_{78}\text{H}_{120}\text{N}_6\text{Ti}_3$ (1285.46 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Ausbeute: 0.098 g (0.08 mmol, 46 %).

Schmp.: 162 °C (Zers.).

EA: ber.: C: 72.88, H: 9.41, N: 6.54; gef.: C: 72.59, H: 9.68, N: 6.35.

NMR: (297 K, Toluol- d_8)

^1H (300 MHz): δ = 1.70 (s, 90H, C_5Me_5), 1.74 (m, 12H, CH_2), 1.80 (m, 12H, CH_2), 5.81 (s, 6H, NH).

^{13}C (75 MHz): δ = 12.3 (C_5Me_5), 25.3 (CH_2), 115.0 (C_5Me_5), 115.4 (C–NH).

IR: (ATR cm^{-1}): 3347 (w, NH), 2852 (s), 1517 (vs), 1437 (s), 1348 (s), 1262 (m), 1017 (m), 786 (s).

MS: m/z (CI): 1285 (1) $[\text{M}]^+$, 535 (100) $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{NC}-(\text{CH}_2)_4\text{-CN})_2]^+$, 428 (75) $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}(\text{NC}-(\text{CH}_2)_4\text{-CN})]^+$, 318 (10) $[\text{Cp}^*_2\text{Ti}]$.

4.3.29 Katalytische Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolacton

Der mononukleare Komplex $\text{Cp}^*_2\text{Ti}[-\text{N}=\text{C}(\text{Ph})-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-]$ (**17a**), der trinukleare Komplex **29** und der tetranukleare Komplex **30** werden in C_6D_6 gelöst und in J-Young-NMR-Röhrchen überführt. Zu jeder Lösung werden jeweils 50 μl (0.5 mmol) ϵ -Caprolacton gegeben. Beim

Erwärmen der Gemische zunächst auf 50 °C und dann auf 80 °C färben sich die Lösungen braun bis grün. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren werden vor und nach der Zugabe, als auch nach dem Erwärmen auf 50 °C und 80 °C gemessen um die Umsetzung des ϵ -Caprolactons zum Polycaprolacton zu verfolgen.

5 Literaturverzeichnis

- [1] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie* (4. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [2] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1771-1802.
- [3] V. Y. Kukushkin, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1-21.
- [4] S.-I. Murahashi, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 225-233.
- [5] H. G. Elias, *Makromoleküle*, Bd. 3 (6. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [6] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie - Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte* (6. Auflage), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [7] J. J. Eisch, *Organometallics* **2012**, *31*, 4917-4932.
- [8] A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* **1968**, *6*, 865-868.
- [9] T. Bolano, T. Brent Gunnoe, M. Sabat, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 347-350.
- [10] J. Lasri, M. L. Kuznetsov, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10774-10786.
- [11] K. N. Lazarou, A. K. Boudalis, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *370*, 50-58.
- [12] M. E. Viguri, M. A. Huertos, J. Pérez, L. Riera, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12974-12977.
- [13] B. Heller, M. Hapke, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1085-1094.
- [14] W. Ramsay, *Philos. Mag.* **1876**, *5*, 269-281.
- [15] Ausgewählte Beispiele: a) T. Takahashi, F.-Y. Tsai, M. Kitora, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4994-4995; b) T. Takahashi, F.-Y. Tsai, Y. Li, H. Wang, Y. Kondo, M. Yamanaka, K. Nakajima, M. Kitora, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5059-5067; c) Z. Xi, K. Sato, Y. Gao, J. Lu, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9568-9569.
- [16] X. You, S. Yu, Y. Liu, *Organometallics* **2013**, *32*, 5273-5276.
- [17] A. Togni, R. Haltermann, *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Applications*, Vol. 1 and 2, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [18] T. Beweries, U. Rosenthal, *Science of Synthesis Knowledge Updates 2011/4*.
- [19] Synthesevorschriften: a) **1a** und **3a**: V. V. Burlakov, A. V. Polyakov, A. I. Yanovsky, Y. T. Struchkov, V. B. Shur, M. E. Vol'pin, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *476*, 197-206; b) **1b**: U. Rosenthal, A. Ohff, W. Baumann, A. Tillack, H.

- Görls, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 77-83; c) **2a** und **2b**: C. Leféber, W. Baumann, A. Tillack, R. Kempe, H. Görls, U. Rosenthal, *Organometallics* **1996**, 15, 3486-3490; d) **3b**: J. Hiller, U. Thewalt, M. Polášek, L. Petrusová, V. Varga, P. Sedmera, K. Mach, *Organometallics* **1996**, 15, 3752-3759.
- [20] a) T. Beweries, M. Haehnel, U. Rosenthal, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 18-28; b) T. Beweries, U. Rosenthal, *Nat. Chem.* **2013**, 5, 649-650.
- [21] a) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *Organometallics* **1987**, 6, 2556-2563; b) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, M. Motevalli, *Organometallics* **1988**, 7, 1148-1154; c) R. F. Jordan, W. E. Dasher, S. F. Echols, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1718-1719; d) R. F. Jordan, R. E. LaPointe, C. S. Bajgur, S. F. Echols, R. Willett, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 4111-4113; e) Y. W. Alelyunas, R. F. Jordan, S. F. Echols, S. L. Borkowsky, P. K. Bradley, *Organometallics* **1991**, 10, 1406-1416.
- [22] E. J. M. de Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 140, 41-45.
- [23] J. Zhao, S. Zhang, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2011**, 30, 3464-3467.
- [24] a) E. J. M. De Boer, J. H. Teuben, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 53-57; b) F. Rehbaum, K.-H. Thiele, S. I. Trojanov, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 410, 327-333; c) B. N. Diel, P. J. Deardorff, C. M. Zelenski, C. Incarvito, L. Liable-Sands, A. M. Rheingold, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 3902-3910.
- [25] U. Segerer, S. Blaurock, J. Sieler, E. Hey-Hawkins, *Organometallics* **1999**, 18, 2838-2842.
- [26] K. M. Doxsee, L. C. Garner, J. J. J. Juliette, J. K. M. Mouser, T. J. R. Weakley, H. Hope, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4321-4332.
- [27] D. Röttger, G. Erker, R. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 1045-1046.
- [28] R. Beckhaus, I. Strauß, T. Wagner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 738-740; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 688-690.
- [29] a) S. L. Buchwald, A. Sayers, B. T. Watson, J. C. Dewan, *Tetrahedron Letters* **1987**, 28, 3245-3248; b) R. Choukroun, C. Lorber, L. Vendier, *Organometallics* **2007**, 26, 3784-3790.
- [30] S. L. Buchwald, R. T. Lum, J. C. Dewan, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7441-7442.
- [31] G. Erker, R. Zwettler, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 179-188.
- [32] P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krueger, *Organometallics* **1995**, 14, 2969-2976.

- [33] a) P. T. Wolczanski, *Ph.D. Thesis*, California Institute of Technology, **1981**; b). J. E. Bercaw, D. L. Davies, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1986**, *5*, 443-450.
- [34] K. M. Doxsee, J. B. Farahi, H. Hope, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8889-8898 und darin zitierte Literatur.
- [35] M. J. Carney, P. J. Walsh, F. J. Hollander, R. G. Bergman, *Organometallics* **1992**, *11*, 761-777.
- [36] Literaturstellen ab 2012: a) J. Zhao, S. Zhang, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8370-8374; b) J. Zhao, S. Zhang, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Organometallics* **2013**, *33*, 8-11; c) J. Zhao, S. Zhang, W.-X. Zhang, Z. Xi, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *270-271*, 2-13.
- [37] a) L. Becker, *Diplomarbeit*, Universität Rostock, **2012**; b) L. Becker, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4230-4237.
- [38] a) P. Schinnerling, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *431*, 41-45; b) R. Coutts, P. C. Wailes, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1967**, *3*, 1-5.
- [39] Literaturstellen ab 2002: a) J. Scholz, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *648*, 87-92; b) C. Stanciu, M. E. Jones, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12400-12401; c) A. C. Benjamin, A. S. P. Frey, M. G. Gardiner, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 776-780.
- [40] Literaturstellen ab 2001: a) T.-G. Ong, D. Wood, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Organometallics* **2001**, *21*, 1-3; b) R. K. Thomson, L. L. Schafer, *Organometallics* **2010**, *29*, 3546-3555; c) R. Fernández-Galán, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, I. López-Solera, A. Otero, A. Serrano-Laguna, E. Villaseñor, *Organometallics* **2012**, *31*, 8360-8369.
- [41] Ausgewählte Beispiele: a) E. Irvani, B. Neumüller, *Organometallics* **2003**, *22*, 4129-4135; b) I. L. Fedushkin, A. G. Morozov, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, V. K. Cherkasov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4995-5003; c) W. Yi, J. Zhang, F. Zhang, Y. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11975-11983.
- [42] J. Stroot, W. Saak, D. Haase, R. Beckhaus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 755-761.
- [43] C. Cui, S. Köpke, R. Herbst-Irmer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, B. Wrackmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9091-9098.

-
- [44] S.-i. Kato, M. T. R. Beels, P. La Porta, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, I. Biaggio, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6343-6347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6207-6211.
- [45] B. N. Diel, T. L. Huber, W. G. Ambacher, *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*, 423-429.
- [46] a) M. Weidenbruch, P. Will, K. Peters, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1811-1813; b) P. Jutzi, D. Eikenberg, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Organometallics* **1996**, *15*, 3659-3663; c) L. Wang, W. Chen, Z. Li, X.-Q. Xiao, G. Lai, X. Liu, Z. Xu, M. Kira, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9776-9778 und darin zitierte Literatur.
- [47] Wolfram: a) J. T. Barry, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1974-1990; b) L. P. H. Lopez, R. R. Schrock, P. Müller, *Organometallics* **2008**, *27*, 3857-3865.
- [48] Rhenium: a) D. Esjornson, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3066-3067; b) D. Esjornson, D. R. Derringer, P. E. Fanwick, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2821-2829.
- [49] J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1993**, *12*, 2911-2924.
- [50] A. Kivrak, M. Zora, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2346-2349.
- [51] K. Kaleta, A. Hildebrandt, F. Strehler, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, H. Lang, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11444-11448; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11248-11252.
- [52] W. W. Lukens, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, *Organometallics* **1998**, *17*, 5240-5247.
- [53] Ausgewählte Beispiele: a) Y. Yu, A. R. Sadique, J. M. Smith, T. R. Dugan, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, E. Bill, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6624-6638; b) M. Temprado, J. E. McDonough, A. Mendiratta, Y.-C. Tsai, G. C. Fortman, C. C. Cummins, E. V. Rybak-Akimova, C. D. Hoff, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9380-9389; c) A. Y. Khalimon, P. Farha, L. G. Kuzmina, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 455-457; d) W. J. Evans, E. Montalvo, S. E. Foster, K. A. Harada, J. W. Ziller, *Organometallics* **2007**, *26*, 2904-2910.
- [54] P. Kang, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9629-9638.
- [55] A. Mendiratta, C. C. Cummins, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7319-7321.

- [56] a) A. D. Miller, J. L. McBee, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4992-4999; b) C. Lefebvre, A. Ohff, A. Tillack, W. Baumann, R. Kempe, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *501*, 179-188.
- [57] D. Thomas, W. Baumann, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Organometallics* **1998**, *17*, 2096-2102.
- [58] a) U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3972-3977; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3882-3887; b) N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5276-5280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5198-5202; c) N. Suzuki, T. Shimura, Y. Sakaguchi, Y. Masuyama, *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 1781-1788.
- [59] S. Kraft, E. Hanuschek, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 969-978.
- [60] a) S. Kraft, R. Beckhaus, D. Haase, W. Saak, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1609-1614; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1583-1587; b) I. M. Piglosiewicz, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14190-14191.
- [61] a) L. L. Schafer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2683-2684; b) L. L. Schafer, J. R. Nitschke, S. S. H. Mao, F.-Q. Liu, G. Harder, M. Haufe, T. D. Tilley, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 74-83; c) V. H. Gessner, J. F. Tannaci, A. D. Miller, T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 435-446.
- [62] K. Berhalter, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 123-133.
- [63] V. L. Goedken, G. Dessy, C. Ercolani, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 991-995.
- [64] A. Ohff, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *105*, 103-110.
- [65] A. Ohff, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *108*, 119-123.
- [66] P. Arndt, C. Lefebvre, R. Kempe, A. Tillack, U. Rosenthal, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1281-1285.
- [67] a) P. Arndt, D. Thomas, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5467-5468; b) D. Thomas, P. Arndt, N. Peulecke, A. Spannenberg, R. Kempe, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1351-1357; c) P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, S. Becke, U. Rosenthal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2885-2890.
- [68] A. Tillack, C. Lefebvre, N. Peulecke, D. Thomas, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1533-1534.
- [69] S. Mansel, D. Thomas, C. Lefebvre, D. Heller, R. Kempe, W. Baumann, U. Rosenthal, *Organometallics* **1997**, *16*, 2886-2890.

-
- [70] N. Peulecke, D. Thomas, W. Baumann, C. Fischer, U. Rosenthal, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6655-6656.
- [71] F. Lunzer, C. Marschner, B. Winkler, N. Peulecke, W. Baumann, U. Rosenthal, *Monatsh. Chem.* **1999**, 130, 215-219.
- [72] U. Jäger-Fiedler, M. Klahn, P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, V. V. Burlakov, U. Rosenthal, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, 261, 184-189.
- [73] T. Beweries, S. Hansen, M. Kessler, M. Klahn, U. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 7689-7692.
- [74] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112-122.
- [75] K. Brandenburg, DIAMOND. Version 3.1e. Crystal Impact Gbr, **2007**, Bonn, Germany.
- [76] A. L. Spek, *Acta Crystallogr. Sect. D* **2009**, 65, 148-155.
- [77] D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 981-984; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 959-962.
- [78] X. Chen, S.-D. Bai, L. Wang, D.-S. Liu, *Heterocycles* **2005**, 65, 1425-1430.

6 Anhang

Auszüge dieser Arbeit sind bzw. werden in folgenden Zeitschriften veröffentlicht:

1. Reactions of Group 4 Metallocene Complexes with Mono- and Diphenylacetonitrile: Formation of Unusual Four- and Six-Membered Metallacycles.
L. Becker, V. V. Burlakov, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Jiao, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4230-4237.
Cover Picture: *Chem. Eur. J.* 13/2013, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4081.
2. Nitrile-Nitrile-C-C-Coupling at Group 4 Metallocenes to Form 1-Metalla-2,5-diazacyclopenta-2,4-dienes: Synthesis and Reactivity.
L. Becker, P. Arndt, H. Jiao, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 11607-11611; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11396-11400.
3. **VIP:** Unusual Nitrile-Nitrile and Nitrile-Alkyne Coupling of Fc-C≡N and Fc-C≡C-C≡N.
L. Becker, F. Strehler, M. Korb, P. Arndt, A. Spannenberg, W. Baumann, H. Lang, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3061-3068.
Cover Picture: *Chem. Eur. J.* 11/2014, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2969.
4. Reactions of *rac*-(ebthi)M(η^2 -Me₃SiC₂SiMe₃) (M = Ti, Zr) with Aryl Nitriles.
L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 12595-12600.
5. **Hot-Paper:** Reactions of Group 4 Metallocenes with monosubstituted Acetonitriles – Keteniminate formation versus C-C coupling.
L. Becker, M. Haehnel, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3242-3248.
Back Cover: *Chem. Eur. J.* 8/2015, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3504.

6. Formation of Tri- and Tetranuclear Titanacycles by Decamethyltitanocene mediated intermolecular C–C Coupling of Dinitriles.

L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, U. Rosenthal, *Angew. Chem.* **2015**, DOI: 10.1002/ange.201500109; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, DOI: 10.1002/anie.201500109.

Vorträge:

1. Reactions of Group 4 Metallocene Alkyne Complexes with Nitriles

L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *16. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie*, 19. - 20. September 2013, Universität Bremen.

2. Coupling Reactions of Nitriles at Group 4 Metallocenes

L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *12th Ferrocene Colloquium*, 17. - 18. Februar 2014, Innsbruck, Österreich.

Poster

1. Nitrile-Nitrile and Nitrile-Alkyne Coupling in Reactions of $\text{Cp}^*_2\text{M}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiC}_2\text{SiMe}_3)$ (M = Ti, Zr) with $\text{Fc-C}\equiv\text{N}$ and $\text{Fc-C}\equiv\text{C-C}\equiv\text{N}$

L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, F. Strehler, H. Lang, U. Rosenthal; *11th Ferrocene Colloquium*, 6. - 8. Februar 2013, Hannover.

2. Influence of Cp-Ligands and Metals on Nitrile-Nitrile-Coupling Reactions

L. Becker, P. Arndt, A. Spannenberg, U. Rosenthal; *Anglo German 9th International Conference on Inorganic Chemistry*, 30. Juli - 1. August 2014, Edinburgh, Scotland.

3. Nitrile-Nitrile-Coupling Reactions and their Dependence on Cp-Ligands and Metals

L. Becker, A. Spannenberg, P. Arndt, U. Rosenthal; *17. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie*, 11. - 12. September 2014, Rostock.

Kristallographische Daten

	8	10	12
Summenformel	C ₃₆ H ₄₆ N ₂ Zr	C ₄₄ H ₅₁ N ₃ Zr	C ₉₉ H ₁₀₄ Fe ₄ N ₄ Zr ₂
Molmasse / g·mol ⁻¹	597.97	713.09	1755.70
Farbe	grün	orange	rot
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	10.3499(5)	9.5392(4)	19.6594(4)
<i>b</i> / Å	10.5422(5)	31.969(1)	10.8970(2)
<i>c</i> / Å	14.4879(7)	12.1453(5)	19.7463(4)
α / °	82.380(1)	90.00	90.00
β / °	87.504(1)	95.264(1)	110.744(1)
γ / °	79.174(1)	90.00	90.00
Zellvolumen / Å ³	1538.7(1)	3688.1(3)	3956.0(1)
Formeleinheiten <i>Z</i>	2	4	2
Dichte / g·cm ³	1.291	1.284	1.474
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.384	0.333	1.020
Temperatur / K	150(2)	150(2)	150(2)
Gemessene Reflexe	24694	84055	68684
Symmetrieunabh. Reflexe	6722	9658	9092
Beobachtete Reflexe	6247	8751	7920
Anzahl der Parameter	370	451	521
GOF (<i>F</i> ²)	1.050	1.155	1.022
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0227	0.0419	0.0234
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0607	0.1024	0.0579

	14	15	17a
Summenformel	C ₅₄ H ₅₈ N ₂ Ti ₂	C ₆₁ H ₆₃ N ₃ Zr ₂	C ₃₄ H ₄₀ N ₂ Ti
Molmasse / g·mol ⁻¹	830.82	1020.58	524.58
Farbe	rot	braun	rot
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	11.8902(4)	12.1336(3)	27.9247(5)
<i>b</i> / Å	11.9289(4)	12.7036(3)	12.6721(2)
<i>c</i> / Å	29.942(1)	17.4567(4)	16.3301(3)
α / °	90.00	101.397(1)	90.00
β / °	90.00	102.472(1)	105.124(1)
γ / °	90.00	111.298(1)	90.00
Zellvolumen / Å ³	4246.9(3)	2332.4(1)	5578.5(2)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2	8
Dichte / g·cm ³	1.299	1.453	1.249
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.416	0.492	0.332
Temperatur / K	150(2)	150(2)	150(2)
Gemessene Reflexe	76026	77628	95073
Symmetrieunabh. Reflexe	8193	10199	6734
Beobachtete Reflexe	7485	8782	5859
Anzahl der Parameter	522	594	344
GOF (<i>F</i> ²)	1.051	1.045	1.053
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0340	0.0331	0.0339
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0831	0.0896	0.0932

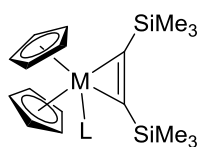
	17b	17d	18
Summenformel	C ₃₆ H ₄₄ N ₂ Ti	C ₄₂ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ Ti	C ₄₅ H ₅₇ Fe ₂ N ₂ Ti
Molmasse / g·mol ⁻¹	552.63	740.42	785.53
Farbe	rot	rot	braun
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	18.5588(4)	9.4949(3)	18.856(2)
<i>b</i> / Å	9.7442(2)	10.2532(3)	9.5462(8)
<i>c</i> / Å	18.7587(4)	19.0719(6)	21.792(2)
α / °	90.00	100.933(2)	90.00
β / °	118.024(1)	102.810(2)	105.892(2)
γ / °	90.00	101.449(2)	90.00
Zellvolumen / Å ³	2994.6(1)	1720.61(9)	3772.7(6)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	2	4
Dichte / g·cm ³	1.226	1.429	1.383
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.313	1.092	1.000
Temperatur / K	150(2)	150(2)	150(2)
Gemessene Reflexe	76839	61527	39964
Symmetrieunabh. Reflexe	7233	8337	7426
Beobachtete Reflexe	6381	6972	6100
Anzahl der Parameter	364	434	500
GOF (<i>F</i> ²)	1.034	1.024	1.009
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0329	0.0287	0.0296
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0935	0.0682	0.0727

	19a	20a	20d
Summenformel	C ₃₅ H ₅₃ NSi ₂ Zr	C ₃₄ H ₄₀ N ₂ Zr	C ₄₂ H ₄₈ Fe ₂ N ₂ Zr
Molmasse / g·mol ⁻¹	635.18	567.90	783.74
Farbe	blau	gelb	gelb
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>C2/c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten			
a / Å	19.7498(4)	28.4177(7)	9.6402(2)
b / Å	18.8146(3)	12.7307(3)	10.3600(2)
c / Å	37.2399(7)	16.3691(4)	19.0705(4)
α / °	90.00	90.00	101.585(1)
β / °	90.00	106.365(2)	102.195(1)
γ / °	90.00	90.00	101.613(1)
Zellvolumen / Å ³	13837.8(4)	5682.0(2)	1763.65(6)
Formeleinheiten Z	16	8	2
Dichte / g·cm ³	1.220	1.328	1.476
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.410	0.412	1.134
Temperatur / K	170(2)	150(2)	150(2)
Gemessene Reflexe	211043	48799	58496
Symmetrieunabh. Reflexe	15100	6859	8536
Beobachtete Reflexe	12698	6094	8181
Anzahl der Parameter	735	344	434
GOF (F^2)	1.080	1.044	1.067
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)	0.0324	0.0272	0.0204
wR_2 (alle Daten)	0.0786	0.0771	0.0517

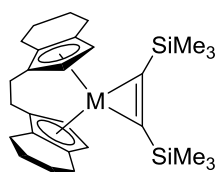
	26a	26b	29
Summenformel	C ₃₂ H ₃₈ N ₄ Ti	C ₃₂ H ₃₈ N ₄ Ti	C ₉₄ H ₁₂₆ N ₆ Ti ₃
Molmasse / g·mol ⁻¹	526.56	526.56	1483.71
Farbe	rot	rot	dunkelrot
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterkonstanten			
<i>a</i> / Å	9.8698(3)	12.2768(9)	12.7949(5)
<i>b</i> / Å	16.1793(5)	14.169(1)	17.4548(7)
<i>c</i> / Å	17.4987(6)	15.875(1)	20.6203(8)
α / °	90.00	87.022(2)	75.942(1)
β / °	97.4084(6)	87.263(2)	83.247(1)
γ / °	90.00	84.133(2)	69.197(1)
Zellvolumen / Å ³	2771.0(2)	2740.7(4)	4173.5(3)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4	2
Dichte / g·cm ³	1.262	1.276	1.181
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.336	0.340	0.329
Temperatur / K	150(2)	150(2)	150(2)
Gemessene Reflexe	30354	102473	84523
Symmetrieunabh. Reflexe	6667	13218	16399
Beobachtete Reflexe	5438	9703	12767
Anzahl der Parameter	344	687	823
GOF (<i>F</i> ²)	1.017	1.019	1.114
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0363	0.0397	0.0471
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.0993	0.1055	0.1390

31	
Summenformel	C ₉₆ H ₁₆₂ N ₆ Ti ₃
Molmasse / g·mol ⁻¹	1544.01
Farbe	orange
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Gitterkonstanten	
<i>a</i> / Å	20.7919(5)
<i>b</i> / Å	16.5142(2)
<i>c</i> / Å	27.5322(6)
α / °	90.00
β / °	106.701(2)
γ / °	90.00
Zellvolumen / Å ³	9054.7(3)
Formeleinheiten <i>Z</i>	4
Dichte / g·cm ³	1.133
μ (Mo K α) / mm ⁻¹	0.305
Temperatur / K	150(2)
Gemessene Reflexe	110500
Symmetrieunabh. Reflexe	17776
Beobachtete Reflexe	12115
Anzahl der Parameter	911
GOF (<i>F</i> ²)	0.972
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0504
<i>wR</i> ₂ (alle Daten)	0.1496

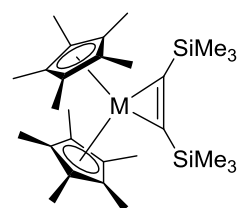
Tafel: Verbindungen dieser Arbeit



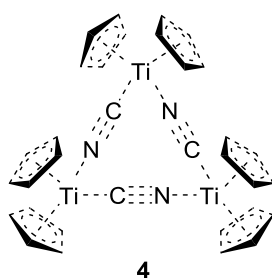
1a M = Ti, L = -
1b M = Zr, L = py



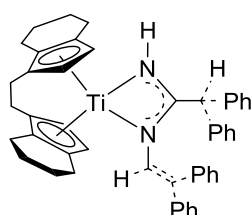
2a M = Ti
2b M = Zr



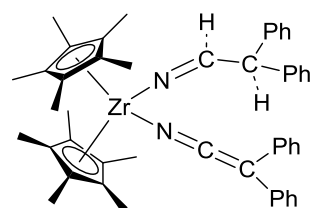
3a M = Ti
3b M = Zr



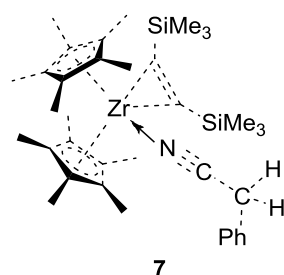
4



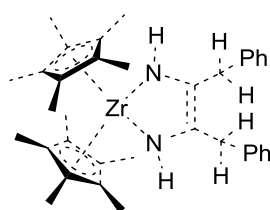
5



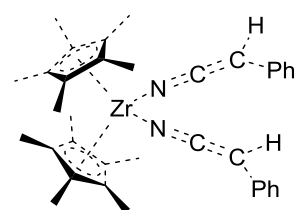
6



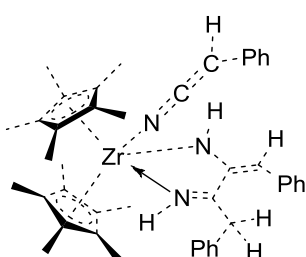
7



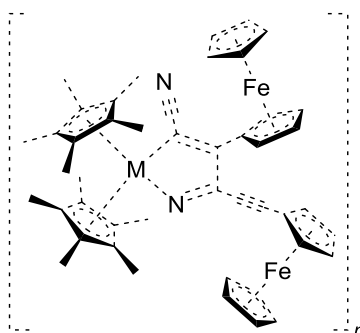
8



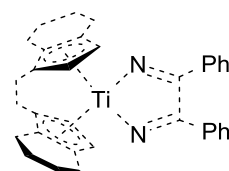
9



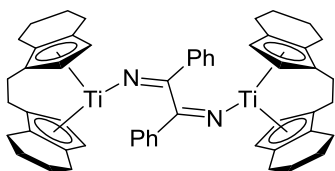
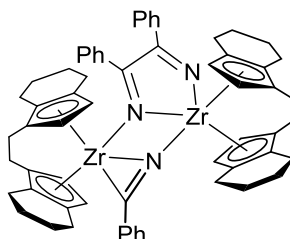
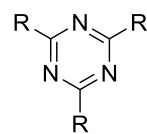
10



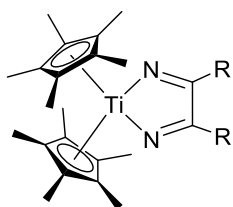
11 M = Ti, $n = 1$
12 M = Zr, $n = 2$



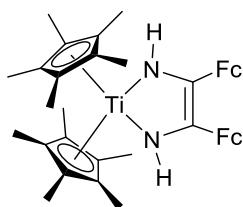
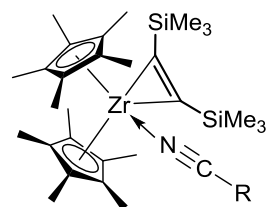
13

**14****15**

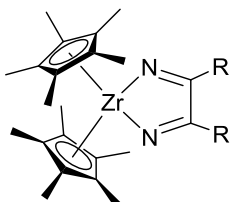
16a R = Ph
16b R = *p*Tol
16c R = *o*Tol



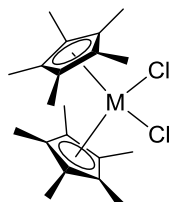
17a R = Ph
17b R = *p*Tol
17c R = *o*Tol
17d R = Fc

**18**

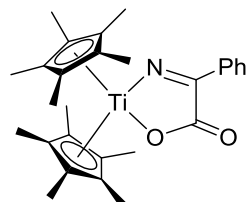
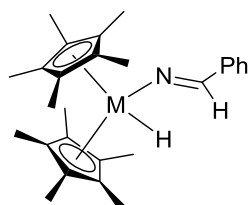
19a R = Ph
19b R = *p*Tol
19c R = *o*Tol
19d R = Fc



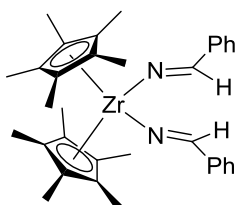
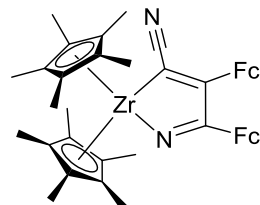
20a R = Ph
20b R = *p*Tol
20c R = *o*Tol
20d R = Fc

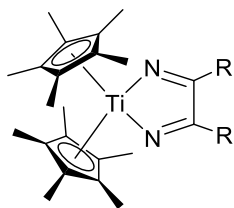


21a M = Ti
21b M = Zr

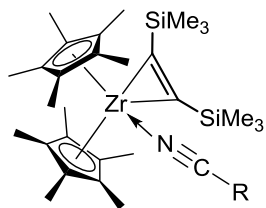
**22**

23a M = Ti
23b M = Zr

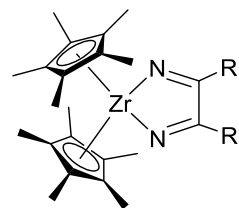
**24****25**



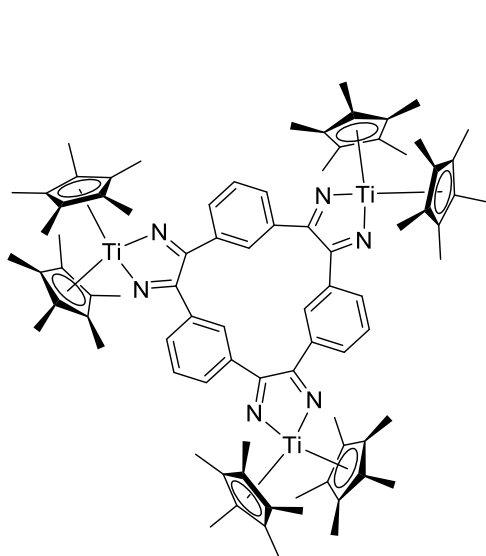
26a R = 2-py
26b R = 4-py



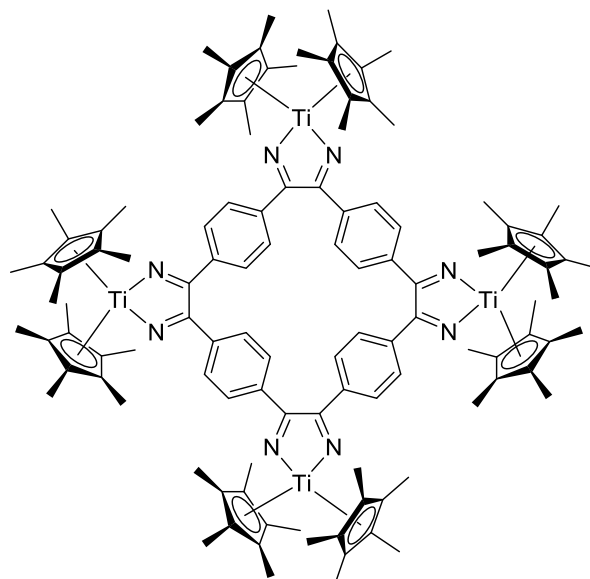
27a R = 2-py
27b R = 4-py



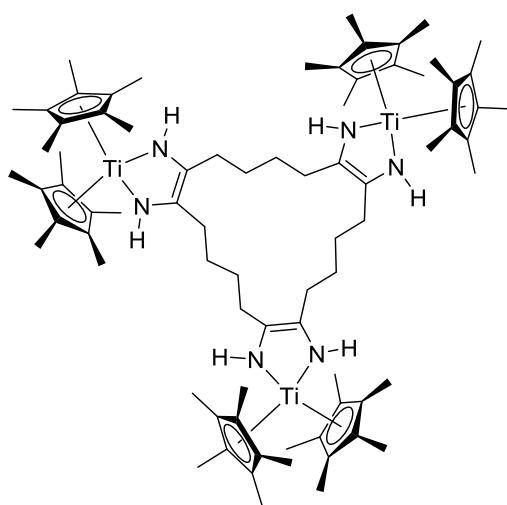
28a R = 2-py
28b R = 4-py



29



30



31